Mircea Ionescu - Sergiu Gogălniceanu

Chimie generală

Editura Agro-Silvică de Stat

Prof. dr. MIRCEA IONESCU, conf. dr. SERGIU GOGĂLNICEANU

Chimie generală

(PENTRU BIOLOGIE ŞI AGRICULTURĂ)

R. P. R.
Sfatul Popular Regional Iaşi
CASA AGRONOMULUI
Iaşi, Str. Sp...anu nr.
Nr. 115
196 luna ziua

EDITURA AGRO-SILVICĂ DE STAT
Bucureşti
1957

Scanned with OKEN Scanner

PREFAȚĂ

În lucrarea de față expunem ansamblul de cunoștințe care a făcut obiectul cursurilor de chimie generală predate de noi timp de un sfert de veac studenților din învățămîntul superior, mai ales studenților din învățămîntul superior agronomic.

Conținutul diferitelor cursuri, manuale sau tratate de chimie generală, editate la noi sau în altă parte, este diferit în oarecare măsură. Sînt autori pentru care chimia generală cuprinde problemele fundamentale și elementare ale chimiei fizice; pentru alți autori chimia generală cuprinde problemele fundamentale ale chimiei minerale și organice sau consideră chimia generală ca o introducere în studiul chimiei anorganice ș.a.m.d.

Noi socotim că obiectul chimiei generale trebuie definit de scopul pe care această disciplină îl urmărește. Chimia generală reprezintă o disciplină ce se predă în învățămîntul superior din toate părțile lumii, studenților începători din facultățile biologice, tehnice sau economice. Din această cauză chimia generală trebuie să cuprindă un ansamblu de cunoștințe, pentru a căror înțelegere sînt necesare în prealabil noțiunile elementare de chimie.

Acest ansamblu de cunoștințe trebuie să fie același, independent de specificul facultății unde se predă chimia generală și după părerea noastră el trebuie împărțit în două mari capitole și anume:

1. PROBLEME INTRODUCTIVE ÎN STUDIUL CHIMIEI, *care lămuresc noțiunea de fenomen chimic, de atom și de moleculă, precum și acelea referitoare la natura diferitelor fenomene fizico-chimice și la legile generale care stăpînesc aceste fenomene;*

2. PROBLEME REFERITOARE LA STUDIUL GENERAL AL ELEMENTELOR CHIMICE ȘI AL COMBINAȚIILOR LOR.

Materialul cuprins în aceste două capitole — care fac după părerea noastră obiectul studiului chimiei generale — are rolul nu numai de a asigura sistemul de cunoștințe ce stau la baza pregătirii biologice sau tehnice, ci totodată el are rolul de a forma gîndirea științifică a studentului, de a-l face să înțeleagă cauzal fenomenele din natură. Pentru a atinge acest scop principal noi am socotit necesar să tratăm problemele chimiei generale în dezvoltarea lor istorică și în legătura lor necesară.

Scanned with OKEN Scanner

Un curs de chimie generală nu are de scop să dea studenților un mare conglomerat de fapte, ci numai să asigure bazele teoretice ale chimiei și felul cum ea se poate aplica în biologie și tehnică.

Studiul problemelor teoretice generale — cum sînt teoria atomică și moleculară, clasificarea elementelor, structura atomilor și moleculelor, studiul soluțiilor, al disocierii termice și electrolitice, al echilibrelor chimice, al coloizilor etc. — are ca scop să dea studenților posibilitatea de a înțelege care este modul de comportare a diferitelor elemente și a compușilor lor.

Datele și materialul referitor la diferitele substanțe prezintă desigur și ele un interes deosebit pentru specialitatea biologică sau tehnologică a studentului. Dar acest material nu trebuie să pună în umbră scopul principal pe care trebuie să-l urmărească cursul de chimie generală și anume acela de a asigura studentului bazele teoretice ale chimiei, adică de a asigura posibilitățile de gîndire și de orientare în problemele de chimie și în cele ale aplicării ei.

Pentru aceste motive, studiul general al elementelor chimice este tratat în cursul nostru pe grupe unitare, a căror succesiune reflectă periodicitatea proprietăților elementelor, justificată de structura electronică a materiei. Acest fel de a studia elementele ne arată legătura necesară dintre ele, ne arată pe de o parte contradicțiile fenomenelor din natură, iar pe de altă parte unitatea acestor fenomene. Subliniem acest fapt pentru că studiul elementelor nu urmează în mod strict această concepție științifică în diferitele cursuri și tratate. În marea lor majoritate, aceste tratate rup unitatea grupelor și împart studiul elementelor, după Berzelius, în metaloide, metale și semimetale.

Din acest fel de a privi lucrurile rezultă de ce carbonul de exemplu are o comportare chimică cu totul deosebită, comportare, ce are drept rezultat apariția unui număr enorm de combinații numite organice, care fac obiectul unui capitol deosebit, ce a luat o mare dezvoltare.

Din această lucrare lipsește capitolul referitor la combinațiile organice ale carbonului. Acest capitol — care are o dezvoltare prea mare în cadrul studiului general al elementelor chimice — formează obiectul chimiei organice, care pentru studenții facultăților biologice și agronomice se studiază separat, împreună cu chimia biologică.

Pentru pregătirea în chimie a studenților din facultățile tehnice, conținutul lucrării de față va trebui completat din această cauză cu noțiunile de chimie organică, ce le vor găsi în altă lucrare; în schimb acești studenți vor putea lăsa la o parte, în lucrarea de față, capitolele cu specific biologic sau agronomic.

Studiul general al elementelor chimice este tratat după o anumită concepție, pe care am precizat-o încă de la începutul acestei lucrări. Noi am luat astfel o anumită atitudine în problema studiului elementelor chimice a studiului chimiei anorganice.

Scanned with OKEN Scanner

Fără a lua o atitudine față de diferitele probleme care fac obiectul unui curs, manual sau tratat, fără a afirma o anumită concepție în tratarea problemelor care fac obiectul unei lucrări, un autor nu poate aduce o contribuție reală și nu poate susține progresul științific.

În prezenta lucrare noi am încercat să ne facem această datorie.

La alcătuirea lucrării de față am folosit pentru documentare în primul rînd cursurile și publicațiile de chimie generală, chimie fizică, anorganică și organică ale predecesorilor sau contemporanilor noștri și mai ales pe acelea ale profesorilor: A. Ostrogovici, N. Costăchescu, C. Neniţescu, G. Spacu, R. Ripan, I. Murgulescu, E. Angelescu, C. Drăgulescu, C. Macarovici, D. Rădulescu, H. Slușanschi etc.

Am mai folosit în același scop lucrările moderne ale lui V. A. Kireev (Curs de chimie fizică, 1954), B. V. Nekrasov (Curs de chimie generală, 1951), N. I. Glinka (Chimie generală, 1954).

La alcătuirea primelor ediții litografiate ale cursurilor noastre de chimie generală am mai folosit și numeroase tratate străine, ca acelea ale lui W. Ostborne (1925), A. Hollemann (1932), I. Hoffmann (1928), J. Lamirand și H. Pariselle (1933), J. Martinet (1934), A. Travers (1937), R. Renault (1941) etc.

Literatura de chimie agricolă, referitoare la studiul solului și la nutriția plantelor, am folosit-o de asemenea pentru adaptarea la specific a cursului de chimie generală. Astfel, menționăm: Chimia agricolă de N. A. Prianișnikov, Chimia agricolă de H. Vasiliu, Agrotehnica de G. Ionescu-Șișești, Le sol et les engres de C. Schneider, Bazele biochimiei plantelor de V. A. Cretovici etc.

Scanned with OKEN Scanner

INTRODUCERE

MATERIA ŞI ÎNSUŞIRILE EI. ŞTIINŢELE NATURII

Chimia se ocupă cu studiul transformărilor profunde pe care le suferă materia.

Materia este substanţa, baza, esenţa tuturor lucrurilor. Prin materie se înţelege în filozofie ceea ce rămîne veşnic în toate schimbările lumii. Materia este baza invariabilă a tuturor schimbărilor, a tuturor fenomenelor care se petrec în natură.

Lumea este prin urmare materială ; ea este însă şi infinit de variată. Atomul, electronul, steaua şi planeta, lichidele şi solidele, planta şi animalul, omul reprezintă materia sub diferite forme şi pe diferite trepte ale dezvoltării, ale evoluţiei.

În definiţia filozofică a materiei nu intră şi caracterizarea însuşirilor ei fizice, chimice biologice etc., această caracterizare a materiei fiind lăsată pe seama ştiinţelor respective ale naturii (fizica, chimia etc.), care se ocupă de problema alcătuirii ei intime, problema formelor şi a proprietăţilor ei. Materia poate avea o alcătuire sau alta, ea îşi poate schimba proprietăţile, dar însuşirea ei generală rămîne imuabilă şi anume aceea de a fi o realitate obiectivă, ce acţionează asupra organelor noastre de simţ, producînd senzaţia.

Diferitele forme pe care le ia materia constituie corpurile. Proprietatea fundamentală a materiei, forma ei de existenţă, este mişcarea. Izvorul activităţii materiei se află în ea însăşi şi se exprimă prin mişcare. Nu există şi nu poate exista nici o particulă de materie fără mişcare, nu există vreun corp căruia să nu-i fie proprie mişcarea. Totalitatea diferitelor forme ale mişcării reprezintă mişcarea universală unitară a materiei. Tocmai această mişcare universală constituie modul de existenţă a materiei. Materia şi mişcarea alcătuiesc o unitate indestructibilă şi după cum mişcarea nu poate exista fără materie, tot astfel nici materia nu poate exista fără mişcare.

Mişcarea îmbracă diferite forme. Mecanica nu cercetează decît o singură formă a mişcării şi anume cea mai simplă, care constă în deplasarea unui corp în spaţiu. Alte forme mai complexe ale mişcării sînt forma fizică şi cea chimică. Forma fizică a mişcării o constituie mişcarea moleculelor sub formă de căldură, unde electromagnetice şi mişcare intraatomică pe care o studiază mecanica cuantelor. Mişcarea chimică reprezintă unirea şi separarea atomilor, adică ceea ce numim în chimie afinitate. Forme şi mai complexe ale mişcării caracterizează viaţa organică în toate funcţiunile ei variate, începînd cu activitatea celulei şi terminînd cu aceea a organismelor superioare. Realitatea nu cunoaşte forme izolate ale mişcării materiei (sub formă pură), ca de pildă forme calorice, chimice, biologice etc. Toate formele de mişcare ale materiei sînt legate între ele şi se întrepătrund.

Între toate formele de mişcare ale materiei există o strînsă legătură. Fiecare formă a mişcării îşi are legile ei specifice. Sarcina ştiinţei este tocmai de a studia legile specifice ale fiecărei forme de mişcare.

Scanned with OKEN Scanner

SCURT ISTORIC AL DEZVOLTĂRII CHIMIEI

Evoluţia chimiei coincide cu evoluţia ştiinţei în general. Prima descoperire importantă din punct de vedere chimic, în epoca preistorică, a fost descoperirea focului. Cu ajutorul lui oamenii preistorici au putut topi minereuri şi extrage metale, ca de exemplu arama, fierul şi cositorul. Tot cu ajutorul focului ei au putut prepara aliaje, de unde şi denumirea de epoca fierului şi a bronzului.

Cel mai înaintat popor din antichitate, din punct de vedere tehnic, a fost poporul egiptean, care a moştenit şi perfecţionat cunoştinţele luate de la asiro-chaldeeni. Prelucrarea metalelor suflarea sticlei, vopsitoria, obţinerea otrăvurilor, îmbălsămarea morţilor etc. au atins în Egipt o dezvoltare importantă, încă cu mult înaintea erei noastre. Chimia fiind considerată o ştiinţă divină, cunoştinţele de chimie erau ţinute secret, mai ales de către preoţi.

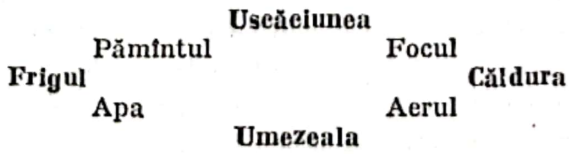
Alte centre de cultură ale lumii vechi au existat în Mesopotamia, India şi China. Locuitorii din părţile Irakului extrăgeau din mine, încă cu 3 000 de ani înainte de era creştină, fier, aramă, argint şi plumb, iar primele cărţi în care se arăta prepararea unor substanţe le găsim în India şi în China.

Învăţaţii greci şi romani nu se preocupau de lucruri practice, ci mai mult de artă, poezie, literatură etc. Cu toate acestea, în preocupările lor filozofice, filozofii materialişti greci dau pentru prima dată noţiunea de atom; într-adevăr, Leukippos (secolul al VI-lea înaintea erei noastre) şi Democritos (460—370) formulează ideea că toate corpurile sînt formate din particule foarte mici de materie, care nu se mai pot diviza mai departe şi pe care Epicur le-a numit atomi. Atomii sînt eterni, impenetrabili, de aceeaşi natură, însă de mărime diferită, iar aranjarea lor formează corpurile.

De la egipteni, cunoştinţele de chimie au fost luate de arabi. De la ei vine şi numele de chimie — chemi, în limba coptă însemnînd negru, adică ştiinţa din ţara neagră (cum era denumit Egiptul pe vremea aceea). Arabii au avut cercetători mari ca Geber şi Avicenna, care au preparat acid sulfuric din sulfat feric, acid clorhidric din sare de bucătărie, acid azotic din salpetru, precum şi multe alte săruri.

Mai tîrziu ia naştere alchimia. Numele de alchimie a fost dat, probabil, de Geber, care a trăit în secolul al VIII-lea.

Preocuparea fundamentală a alchimiştilor a fost căutarea „pietrei filozofale", preocupare care urmărea transformarea oricărui metal în aur. Această preocupare, rupîndu-i complet pe alchimişti de la cerinţele largi ale existenţei de toate zilele, îi lipsea de arma principală a cunoaşterii — criteriul practic — adică de posibilitatea de a controla formulările lor teoretice prin aplicarea lor practică. În consecinţă, toate cercetările alchimiştilor se bazau pe dogmele ştiinţifico naturale învechite ale filozofiei lui Aristotel. După Aristotel (384—322 înaintea erei noastre), originile fundamentale ale naturii erau principiile abstracte şi anume: căldura, frigul, uscăciunea şi umezeala. Combinîndu-le cîte două şi înzestrînd cu ele materia originară [1], el admitea existenţa a patru elemente de bază — pămîntul, focul, aerul şi apa — după cum se poate vedea în schema de mai jos:



[1] Sub denumirea de materie originară, Aristotel înţelegea un eter universal. El socotea că spaţiul este umplut în mod continuu cu materie şi el a fost un adversar categoric al reprezentărilor atomice.

Scanned with OKEN Scanner

La aceste principii ale lui Aristotel alchimiştii au adăugat ulterior următoarele: nevolatilul (sarea), inflamabilitatea (pucioasa) şi metalicul (mercurul).

Schema teoretică întocmită de alchimişti dădea posibilitatea obţinerii oricărei substanţe prin simpla combinare a principiilor de bază în anumite proporţii, de unde derivă şi ideea transmutării elementelor. În cursul acestor cercetări, ei au descoperit multe substanţe noi (în cea mai mare parte săruri) şi au elaborat metode fundamentale pentru purificarea lor. Alchimiştii păstrau însă rezultatele lucrărilor efectuate în cel mai strict secret, din care cauză o bună parte din moştenirea lor ştiinţifică a fost pierdută şi urmaşii lor au fost obligaţi să reia studiul aceloraşi probleme.

Toată această perioadă cuprinsă între anii 300 şi 1 500 ai erei noastre este denumită *perioada alchimiei*. Dintre alchimiştii europeni, mai celebri au fost Albertus Magnus (1193—1280), Roger Bacon (1214—1294), Raymondus Lullus (1235—1315). Arnold de Villanova (1240—1319) etc.

Transformarea alchimiei s-a produs la începutul secolului al XVI-lea. Cei care au reformat primii alchimia au fost Teofrastus Bombastus Paracelsius în domeniul medicinei şi Agricola în domeniul industriei. „Scopul chimiei nu constă în prepararea aurului şi a argintului, ci în prepararea medicamentelor", scria Paracelsius (1493—1541). El socotea că tot ce este material constă din trei lucruri iniţiale, care se găsesc în diferite corelaţii: sarea sau corpul, mercurul sau sufletul, pucioasa sau spiritul. Bolile provin din insuficienţa în organism a unuia din aceste elemente; prin urmare, bolile trebuie tratate prin introducerea în organism a elementului care lipseşte. Succesele obţinute de Paracelsius într-un şir întreg de vindecări au determinat pe mulţi medici să se alăture şcolii lui şi prin aceasta să se intereseze de chimie. Această ştiinţă — iatrochimia — a căpătat astfel un puternic impuls pentru dezvoltarea ei ulterioară, întrucît îşi găsise o aplicare practică.

G. Agricola (1494—1555) a lucrat mai ales în domeniul extracţiei miniere şi al metalurgiei. Cercetările şi observaţiile lui au servit drept îndreptar de bază în metalugie timp de aproape 200 de ani, cîteva din metodele de extracţie a minereurilor aplicîndu-se şi astăzi. Principalul urmaş al lui Agricola a fost Palissy (1510—1589), care a lucrat mai mult în domeniul ceramicii şi al agriculturii.

În perioada iatrochimică s-au făcut descoperiri mari. Paracelsius descoperă hidrogenul, Brand fosforul şi Van Helmont bioxidul de carbon, iar J. Glauber (1604—1668) aduce contribuţii deosebite în industria sticlei, silitrei şi a coloranţilor.

În secolul al XVII-lea, aplicaţiile practice ale chimiei au depăşit în aşa măsură teoria, rămasă anchilozată la nivelul concepţiilor alchimice, încît această contradicţie nu a putut fi tolerată. Sistemul elementelor al lui Aristotel, care devenise de mult timp o frînă pentru progresul ştiinţific, este atacat puternic de Robert Boyle în anul 1661, care însă nu propune nimic în loc. Totuşi, el are un rol important în chimie, întrucît este întemeietorul chimiei analitice calitative, defineşte pentru prima dată acizii şi arată deosebirile dintre amestec şi combinaţie etc.

În jurul anului 1 700 apare însă o nouă teorie generală a chimiei, *teoria flogisticului*, elaborată de G. Stahl după care în toate corpurile ce pot să ardă este cuprinsă o substanţă deosebită, flogisticul, cînd diferitele corpuri ard în aer, ele pierd flogisticul. Teoria flogisticului a unit şi a motivat într-un anumit fel, din punct de vedere teoretic, aproape în întregime numărul imens de date experimentale acumulate pînă atunci. În afară de aceasta, ea a pus în evidenţă o serie de probleme noi, în cea mai mare parte din domeniul chimiei gazelor. În epoca teoriei flogisticului au fost descoperite majoritatea gazelor, ca, de exemplu, clorul şi oxigenul. Diferite metale, oxizi şi săruri au fost de asemenea cercetate în mod amănunţit. Dar meritul principal

al teorie flogisticului este acela de a fi făcut posibilă o eliberare completă de concepţiile învechite ale lui Aristotel.

Obiecţia principală adusă teoriei flogisticului consta în faptul că greutatea metalului ars în aer era totdeauna mai mare decît greutatea metalului nears; s-a obiectat atunci că flogisticul ar avea o greutate negativă. Cu toate eforturile depuse, nimeni nu a putut izola şi studia flogisticul, pentru că el nu exista şi, din această cauză, după aproape 100 de ani, această teorie, dintr-un factor al progresului în ştiinţă, a devenit o frînă. Chimiştii mari ca K. W. Scheele, descoperitorul azotului, J. Priestley, descoperitorul oxigenului şi H. Cavendisch, care a studiat oxigenul şi bioxidul de carbon au rămas totuşi credincioşi pînă la moarte acestei teorii.

În această epocă s-au făcut progrese mari în chimie şi în industria chimică. Astfel, în laboratoare au început să se utilizeze în experienţe vase făcute din sticlă, pămînt ars sau cupru, s-a început folosirea băilor de apă şi de nisip, a termometrului şi a balanţei. În industrie s-a pus la punct fabricarea zahărului din sfeclă, s-au perfecţionat procedeele de fabricare a sticlei, s-au analizat apele minerale etc.

Datorită descoperirii legilor fundamentale ale chimiei se ajunge apoi la teoria atomică a lui J. Dalton şi la teoria moleculară a lui A. Avogadro, deci la structura materiei.

Datorită descoperirii legilor combinaţiilor chimice şi creării teoriei atomice, chimia a luat în secolul al XIX-lea o dezvoltare, nebănuită. Pînă atunci chimia nu era o ştiinţă, ci o artă. Se cunoşteau numeroase reţete, multe corpuri puteau fi preparate, dar nu se cunoştea nici o lege care să unească între ele faptele observate şi să le explice. Din artă chimia devine o ştiinţă.

Studiul mai aprofundat al elementelor chimice descoperite i-a permis lui J. Berzelius să grupeze aceste elemente, după proprietăţile lor fizice şi chimice, în două familii: metale şi metaloizi. Dar împărţirea elementelor în metale şi metaloizi s-a dovedit a fi cu totul insuficientă; ea separă elementele în două familii absolut distincte şi nu permite mai ales să se întrevadă legătura dintre atomii diferitelor elemente.

Se descoperă din această cauză o altă clasificare a elementelor, care răspunde mult mai bine exigenţelor rezultate din noile concepţii asupra structurii materiei. Aceasta este clasificarea periodică a elementelor din anul 1869, datorită învăţatului rus D. Mendeleev.

Noţiunea de atom indivizibil a lui J. Dalton nu mai este suficientă. Această noţiune de atom indivizibil este suficientă pentru interpretarea unei mari părţi a fenomenelor chimice dar nu ne permite să putem concepe analogiile profunde dintre unele elemente şi mai ales relaţiile dintre proprietăţile acestor elemente şi greutăţile lor atomice, astfel cum ne indică sistemul periodic al lui Mendeleev.

Aceste relaţii sînt astăzi lămurite datorită descoperirii la sfîrşitul secolului trecut a razelor X (1895), a radioactivităţii (1896) şi a radiului (1898), care aduc concepţii noi asupra materiei. Aceste descoperiri şi altele care urmează au arătat că atomul are o structură complicată, asemănătoare unui sistem planetar şi că şi acesta este guvernat de legile lui J. Kepler.

În urma noilor concepţii asupra atomului se pun bazele chimiei contemporane şi se lămuresc astfel relaţiile ce există dintre diferitele elemente, care reprezintă formele diferite ce le îmbracă esenţa unică a tuturor lucrurilor din natură — materia.

Începînd cu anul 1919, epoca modernă a chimiei începe şi astăzi ne găsim în epoca nucleară, greşit numită epoca atomică. Mai tîrziu s-a reuşit să se despartă nucleul de uraniu în alte două nuclee, obţinîndu-se două elemente cu greutăţi atomice mult deosebite de ale uraniului; datorită chimiei s-a reuşit deci ca dintr-o cantitate mică de materie să se obţină o cantitate enormă de energie, care va face ca în viitor această energie să poată fi utilizată la îmbunătăţirea condiţiilor de viaţă ale oamenilor şi apoi la stăpînirea altor taine ale naturii.

Scanned with OKEN Scanner

DEZVOLTAREA CHIMIEI ÎN ROMÎNIA

Începuturile preocupărilor de chimie în țara noastră sînt legate în primul rînd de necesitățile materiale ale oamenilor. Aceste necesități au avut drept rezultat dezvoltarea în țara noastră a unei industrii chimice. Ceramica, sticlăria, olăria, industriile textile, industriile agricole — ca morăritul, fabricarea pastelor făinoase, fabricarea rachiurilor, obținerea uleiului din semințe —, industria materiilor colorante, tăbăcăria, industria luminărilor și a cerii de albine și altele încep să ia ființă și să se dezvolte începînd cu secolul al XVII-lea.

O dată cu dezvoltarea acestor industrii, care la început au avut un caracter empiric, apare și interesul pentru studiile de chimie. Acest interes crește o dată cu crearea de biblioteci și înființarea de școli superioare, dar el nu ia calea cercetărilor decît la începutul secolului al XIX-lea.

Primele cercetări de chimie din Romînia se referă la studiul bogățiilor naturale ale țării, în scopul cunoașterii și valorificării lor. Aceste studii și cercetări încep în laboratoarele de chimie înființate pentru prima dată de dr. C. Davilla și chimistul A. L. Bernath.

Conferințele publice asupra diferitelor probleme de chimie, pe care Davilla le-a ținut în cadrul Facultății de medicină din București și care au fost ilustrate de experiențele doctorului Bernath, au contribuit în cea mai mare măsură la dezvoltarea interesului pentru chimie în țara românească.

O dată cu înființarea universităților din Iași în anul 1860 și din București în anul 1864 studiul chimiei intră într-o nouă fază de dezvoltare. Primii profesori universitari de chimie la noi au fost Ș. Micle la Iași și A. Marin la București, care a tradus primele cărți de chimie în limba română.

Pînă la A. Marin și Ș. Micle, întreaga activitate în domeniul chimiei s-a desfășurat în direcția popularizării cunoștințelor, organizării laboratoarelor de analize și înființării învățămîntului secundar și superior.

Cercetarea științifică propriu-zisă în domeniul chimiei, în țara noastră, a fost de dată mai recentă și ea a început în a doua jumătate a secolului al XIX-lea. Această activitate este legată de numele a doi mari cercetători — P. Poni și C. Istrati. Lui P. Poni îi revine meritul de a fi organizat la Universitatea din Iași primul laborator în care au început să se facă cercetări originale, iar dr. C. Istrati, primul laborator de chimie organică din Romînia. În laboratoarele organizate de P. Poni și C. Istrati iau ființă primele școli de cercetări științifice, conduse de acești doi mari învățați ai noștri.

Datorită lor ia naștere și se dezvoltă școala de creație științifică românească, care este legată de numele atîtor învățați ca: N. Teclu, E. Riegler, L. Edeleanu, I. Petricu, A. Obregia, I. Șumuleanu, A. Zaharia, S. Minovici, G. G. Longinescu, N. Costăchescu, A. Urbeanu, P. Bogdan, N. Dănăilă, G. Spacu, A. Ostrogovici, D. Rădulescu și alții.

Contribuția științifică a acestor predecesori ai noștri, din a doua jumătate a secolului al XIX-lea și din prima jumătate a secolului al XX-lea, figurează cu cinste în literatura științifică universală. O parte din datele referitoare la problemele puse și rezolvate de acești înaintași ne-au fost puse la dispoziție de acad. prof. E. Angelescu.

I. N. Teclu (1839—1916), profesor de chimie la Academia comercială din Viena, a studiat arderea gazelor și capacitatea lor de explozie; ca urmare a acestor studii el a construit becul de gaz „Teclu", introdus aproape în toate laboratoarele din lume, precum și un aparat pentru semnalarea compoziției amestecurilor de metan și aer, care se produc în minele de cărbuni. N. Teclu a mai construit un fotometru de mare precizie, precum și diverse aparate

de control privind rezistența hîrtiei și recunoașterea semnelor și numerelor imprimate pe bancnote și hîrtiile de valoare, ce au fost carbonizate.

2. P. Poni (1841—1925), profesor de chimie anorganică la Universitatea din Iași, a studiat mineralele, apele minerale și eflorescențele saline de la suprafața solului din țara noastră. Ulterior, a cercetat petrolul românesc și a identificat cîteva hidrocarburi ; de asemenea, a studiat derivații bromurați și acțiunea acidului azotic asupra hidrocarburilor.

Colaboratorii și elevii cei mai de seamă ai lui au fost profesorii P. Bogdan, N. Costăchescu și G. Spacu.

3. C. Istrati (1850—1918), profesor de chimie organică la Universitatea din București a făcut cercetări asupra bogățiilor naturale ale țării, studiind sarea, petrolul, chihlimbarul și ozocherita. A mai studiat de asemenea derivații halogenți ai benzenului și a găsit o clasă de materii colorante, pe care a denumit-o Franceine. A izolat din plută o substanță nouă — fridelina și s-a ocupat de o nomenclatură în chimia organică.

Printre colaboratorii lui au fost profesorii M. Georgescu, M. A. Mihăilescu și A. Berberianu.

4. A. Obregia (1854—1937), profesor de chimie organică la Universitatea din Iași, a făcut cercetări referitoare la acțiunea cianurii de potasiu asupra cetonelor halogenate și a tiocianatului de fenil asupra oximelor.

Printre colaboratorii săi a fost și prof. C. V. Gheorghiu.

5. Ș. Minovici (1867—1935), profesor de chimie analitică la școala de farmacie și apoi de chimie organică la Universitatea din București, a făcut cercetări în domeniul chimiei analitice și asupra colesterolului. A publicat un tratat complet de chimie analitică. Printre colaboratorii săi trebuie menționați profesorii A. Ionescu-Matiu, C. Kollo, C. Neniţescu și M. Vanghelovici.

6. G. C. Longinescu (1869—1939), profesor de chimie anorganică la Universitatea din București, a făcut cercetări asupra asociațiilor moleculare și în domeniul chimiei analitice.

Printre colaboratorii săi trebuie menționați C. Chaborschi, T. Pirtea și C. N. Teodosiu.

7. A. Ostrogovici (născut în 1870 și mort în februarie 1947), profesor de chimie generală la Universitatea din Cluj, a făcut cercetări mai ales asupra triazinelor.

Printre colaboratorii săi trebuie menționați V. Crasu, V. Galea și profesorii G. Gheorghiu, V. Medianu și I. Cădariu.

8. P. Bogdan (1873—1944), profesor de chimie fizică la Universitatea din Iași, a făcut cercetări referitoare la determinarea numerelor de transport ale ionilor, la asociația moleculară a lichidelor etc. A publicat și o introducere în chimia fizică.

Printre colaboratorii săi trebuie menționați profesorii R. Cernătescu și H. Hulubei.

9. M. Costăchescu (1876—1939), profesor de chimie anorganică la Universitatea din Iași, a studiat gazele din sare și complecșii minerali.

Printre colaboratorii săi trebuie menționați A. Ablov, T. Cosciug, R. Rișcanu, L. Triandaf și G. Spacu.

10. N. Dănăilă (născut la 1878), profesor de chimie industrială la Universitatea din București, a făcut numeroase cercetări asupra cărbunilor și petrolului românesc.

Printre colaboratorii săi trebuie menționați I. A. Atanasiu, M. Boltuș-Gorun eanu, A. Branischi, C. Cîndea, I. Cornea, C. Fostiropol, R. Georgescu, T. Ionescu, A. Soare, A. Velculescu, R. Verona, L. Blum și N. Steopoe.

Scanned with OKEN Scanner

11. G. Spacu (1883—1955), profesor de chimie anorganică la Universitatea din Cluj şi Bucureşti, a făcut numeroase cercetări asupra combinaţiilor complexe şi în domeniul chimiei analitice.

Printre numeroşii săi colaboratori trebuie menţionaţi, în primul rînd, R. Ripan, I. Murgulescu, L. Creangă, L. Caton, I. Dick, C. Drăgulescu, G. Macarovici, V. Armeanu, E. Popper, P. G. Spacu etc.

12. D. Rădulescu (născut în 1884), profesor de chimie organică şi de chimie fizică la Universitatea din Cluj, a făcut cercetări asupra spiranilor şi stereo-izomeriei acestor compuşi, prevăzînd posibilitatea de a prezenta activitatea optică fără carbon asimetric. A studiat o serie de compuşi de tipul indogenizilor şi materiilor colorante, a elaborat o teorie a rezonatorilor electronici de ansamblu şi a arătat legătura acestora cu fenomenul de apariţie a culorii. În altă serie de cercetări a urmărit fenomenele de absorbţie şi de condensare capilară, dînd o metodă pentru determinarea dimensiunilor moleculare.

Printre numeroşii săi colaboratori trebuie menţionaţi, în primul rînd, profesorii I. Tănăsescu, S. Secăreanu, M. Ionescu, N. Bărbulescu, G. Ostrogovici, L. Mureşan, S. Ţilenschi şi alţii.

În domeniul chimiei aplicate în agricultură, o importantă contribuţie ştiinţifică a fost adusă de predecesorii noştri în a doua jumătate a secolului al XIX-lea şi în prima jumătate a secolului al XX-lea.

13. C. Roman (1842—1911) este primul colaborator şi succesor al prof. V. Cîrnu-Munteanu la conducerea Staţiunii agronomice centrale, înfiinţată în anul 1866.

14. I. Enescu (1861—1930), succesor al lui C. Roman, a făcut primul studiu sistematic asupra porumbului romînesc (1922).

15. P. Buescu (1833—1904), profesor de fizico-chimice la şcoala de agricultură de la Herăstrău, a tipărit prima chimie agricolă în limba română.

16. A. Zaharia (1866—1938), profesor de chimie agricolă la universitatea din Bucureşti, a făcut cercetări importante asupra cerealelor romineşti, mai ales asupra grîului romînesc.

Printre colaboratorii săi mai de seamă trebuie menţionaţi profesorii E. Angelescu, I. Voicu, D. Moţoc şi Gr. Bălănescu.

17. T. Saidel (1874). În anul 1906 Ministerul Agriculturii a înfiinţat Institutul geologic, care, în cadrul secţiei de agrogeologie, condusă de prof. G. Murgoci (1872—1925), se ocupa între altele şi de cercetarea din punct de vedere chimic a solurilor noastre. Colaboratorii de seamă ai acestei secţii au fost profesorii T. Saidel şi E. Protopopescu-Pache.

Secţia de agrogeologie din cadrul Institutului geologic de sub conducerea prof. Saidel. a publicat în 1928 monografia „Studiul chimic al principalelor tipuri de sol din Romînia".

O dată cu înfiinţarea Institutului de cercetări agronomice al Romîniei (1928), prof. Saidel a început, în colaborare cu prof. G. Ionescu Şişeşti, o serie de experienţe la Casa de vegetaţie, pentru a stabili nevoia de îngrăşăminte a plantelor în raport cu principalele tipuri de sol. Tot în cadrul Institutului de cercetări agronomice, prof. Saidel a efectuat o serie de cercetări referitoare la mecanismul de trecere în soluţie a sărurilor solubile din sol şi a celor date sub formă de îngrăşăminte.

Printre colaboratorii prof. Saidel trebuie menţionaţ dr. G. Pavlovschi, prof. N. Cernescu şi S. Gogălniceanu

18. H. Vasiliu (1880—1954), profesor de chimie agricolă la Universitatea din Iaşi şi la Facultatea de agronomie din Iaşi, a desfăşurat o intensă activitate didactică şi ştiinţifică în domeniul chimiei agricole, mai ales în problemele de analiza solului, de determinare a elementelor fertilizante din sol, precum şi în domeniul nutriţiei plantelor şi animalelor.

Scanned with OKEN Scanner

Opera organizatorică şi mai ales cea educativă a acestor predecesori ai noştri a fost de asemenea mare.

Aşa cum a rezultat din datele de mai sus, aceşti predecesori au lăsat ca moştenitori ai patrimoniului nostru de gîndire şi creaţie în domeniul chimiei, un mare număr de colaboratori valoroşi, care ilustrează astăzi chimia românească.

IMPORTANŢA CHIMIEI PENTRU AGRICULTURĂ

Agricultura ca îndeletnicire şi agronomia ca ştiinţă urmăresc în primul rînd producţia de materii prime vegetale, necesare alimentaţiei omului şi animalelor, iar în al doilea rînd, producerea de materii prime necesare anumitor industrii. Agricultura este deci strîns legată de creşterea şi dezvoltarea plantelor.

Creşterea şi dezvoltarea plantelor reprezintă procesul formării materiei organice în natură ; atît acest proces cît şi intensitatea lui sînt determinate de concentrarea în solul arabil a azotului şi a elementelor minerale care servesc la nutriţia plantelor.

În acest proces fundamental de formare a materiei organice în natură intervine un alt proces, tot biologic, dar opus primului şi anume procesul distrugerii materiei organice de unele microorganisme.

Ambele procese sînt indisolubil şi reciproc legate între ele, constituind împreună circuitul biologic al nutriţiei minerale şi azotate a plantelor.

Clarificarea direcţiei dominante şi a ritmului acestor procese, care alcătuiesc circuitul biologic, constituie una din sarcinile principale ale ştiinţei pedologice, iar studiul metodelor de reglare a direcţiei şi a ritmului fenomenelor ce alcătuiesc acele procese constituie — aşa cum spune V. R. Viliams — sarcina celei de a doua părţi a pedologiei, care se numeşte **agrologia** sau **agrotehnica.**

Pentru a deveni sol, roca trebuie să sufere o serie de modificări care, în totalitatea lor, vor constitui o însuşire esenţială a solului, *fertilitatea.*

Prin fertilitatea unui sol se înţelege capacitatea de producţie, de productivitate, a acelui sol, adică capacitatea de a putea asigura creşterea şi dezvoltarea plantelor şi de a obţine deci recolte cît mai mari şi de mai bună calitate.

Fenomenele de creştere şi de dezvoltare a plantelor sînt fenomene fizico-chimice.

Studiul fenomenelor chimice ce se petrec cu substanţele ce intră în alcătuirea vieţuitoarelor — plante şi animale — formează obiectul **biochimiei.** Biochimia caută să stabilească rolul pe care îl au aceste fenomene în manifestările ce caracterizează viaţa.

Pentru ca viaţa să fie posibilă într-o celulă sau într-un organism, este necesară existenţa anumitor substanţe, care, în prezenţa apei, se găsesc într-o permanentă transformare, ce nu trebuie să înceteze niciodată.

Viaţa apare deci ca rezultatul unei serii de transformări fizico-chimice, care se petrec într-un anumit ritm şi sînt comandate de un mecanism autoregulator. Rezultă de aici că viaţa încetează, nu cînd aceste transformări fizico-chimice încetează de a mai avea loc, ci atunci cînd coordonarea acestor transformări nu mai este posibilă.

Fenomenele de nutriţie a plantelor şi animalelor precum şi raportul în care se găsesc acestea faţă de mediul în care trăiesc şi pe seama căruia ele se dezvoltă şi fabrică materia organică sînt fenomene fizico-chimice.

Cunoscînd fenomenele chimice care au loc în organismul plantelor şi animalelor, se lămuresc cauzele şi condiţiile de dezvoltare ale acestora şi implicit se lămuresc cauzele şi condiţiile care determină producţia agricolă. După N. A. Prianişnikov, chimia aplicată în agri-

Scanned with OKEN Scanner

cultură este ştiinţa care permite pe de o parte să putem cunoaşte natura fenomenelor ce se petrec atît în solul arabil, cît şi în plante, iar pe de altă parte, să dirijăm aceste fenomene în aşa fel, încît să putem contribui în mod conştient la ridicarea progresivă a producţiei şi la îmbunătăţirea calităţii recoltelor.

Problema fertilităţii solului, problema obţinerii de recolte din ce în ce mai mari, pe un acelaşi sol, nu se poate rezolva fără ajutorul chimiei.

Capacitatea de producţie a unui sol depinde de cantitatea şi de forma în care se găsesc diferitele substanţe din sol, care servesc la nutriţia şi la dezvoltarea plantelor. Forma şi cantitatea diferitelor substanţe din sol, care folosesc la creşterea plantelor, se stabilesc pe cale chimică.

Restituirea diferitelor substanţe pe care solul le-a pierdut, în scopul de a se asigura mai departe feritilitatea scăzută în urma culturilor repetate, condiţiile acestei restituiri, precum şi obţinerea acestor substanţe, care poartă numele de îngrăşăminte chimice, constituie toate probleme de chimie aplicate în agricultură.

Îngrăşămintele chimice folosite în agricultură au o importanţă ce nu poate fi înţeleasă şi apreciată la justa ei valoare — spune P r i a n i ş n i k o v — decît numai după ce efortul depus pentru ridicarea producţiei agricole şi-a atins scopul.

Problema ridicării producţiei la hectar în agricultură marchează trei etape de dezvoltare istorică şi anume:

1. *etapa agriculturii empirice*, reprezentînd o producţie medie de 600—700 kg la ha; este etapa în care s-a găsit şi ţara noastră pînă în trecutul apropiat;

2. *etapa agriculturii raţionale*, ştiinţifice, care ne arată că o agricultură superioară poate ridica producţia medie la hectar, după natura solului, pînă la 1 000—2 000 kg la ha;

3. *etapa folosirii îngrăşămintelor chimice*, care poate ridica producţia la circa 3 000 kg la ha.

Această ultimă etapă va deveni posibilă numai după ce industria chimică va putea pune la dispoziţia agriculturii cantităţi suficiente de îngrăşăminte chimice, lucru ce va fi posibil numai după ce industria chimică va dispune de energia electrică necesară, numai după ce se va realiza electrificarea ţării.

Dezvoltarea agriculturii, astfel cum rezultă din cele de mai sus, este strîns legată deci de aplicarea chimiei la studiul solului, al plantelor şi al producerii îngrăşămintelor.

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

PARTEA I

INTRODUCERE ÎN STUDIUL CHIMIEI
FENOMENE ŞI LEGI FIZICO-CHIMICE

CAPITOLUL I

NOȚIUNI PRELIMINARE

În afară de masă și mișcare, materia mai are și alte atribute, ca : volum propriu, divizibilitate etc.

O porțiune limitată a materiei (o piatră, o bucată de lemn) se numește *corp*.

Corpurile se deosebesc între ele printr-o serie de caractere particulare, ca : greutate specifică, culoare, gust, miros etc., care se datoresc felului materiei din care sînt formate ; diferitele feluri de materie care alcătuiesc corpurile se numesc *substanțe*.

Un corp poate fi alcătuit dintr-o singură substanță (o bucată de fier, zahăr etc.) sau dintr-un amestec de substanțe (o bucată de granit, lemn etc.).

Sub acțiunea diferitelor forme de mișcare, a diferiților agenți exteriori, adică prin intervenția unei energii, corpurile și substanțele pot suferi diferite transformări. Unele din aceste transformări nu modifică natura substanțelor, avem de-a face în acest caz cu un *fenomen fizic*. Astfel, dacă încălzim apa, aceasta se transformă în vapori, pe care dacă-i răcim obținem din nou apă lichidă ; la fel dacă încălzim ușor rezervorul de mercur al unui termometru, sub acțiunea căldurii el se dilată (mercurul), dar dacă încălzirea încetează, el revine după cîtva timp la volumul inițial. Dilatarea sub acțiunea căldurii a fost deci o schimbare care nu modifică natura substanței. La fel dacă încălzim în flacăra unui bec de gaz un fir de platină, acesta devine incandescent și se menține astfel numai atîta timp cît durează încălzirea. Dacă-l scoatem din flacără, el revine în scurt timp la starea inițială. Toate acestea sînt fenomene fizice, întrucît schimbările suferite de substanțele respective sînt schimbări care nu modifică natura substanței. Fenomenele fizice intră în domeniul de cercetare al fizicii.

Dacă însă introducem în flacăra unui bec de gaz un fir de magneziu, se dezvoltă o lumină orbitoare, iar în locul firului de magneziu rămîne la urmă o cantitate mică de pulbere albă, cu aspect și proprietăți cu totul diferite de ale elementului inițial.

S-a produs deci o schimbare profundă ; în locul magneziului a luat naștere o altă substanță, oxidul de magneziu. La fel dacă încălzim într-o eprubetă o bucățică de zahăr, observăm că se topește mai întîi zahărul, apoi topitura se îngălbenește și se închide treptat la culoare,

Scanned with OKEN Scanner

se umflă şi se solidifică. Încetînd încălzirea, masa buretoasă formată, de culoare neagră, rămîne ca atare. Din zahăr am obţinut cărbune. Aceste două schimbări, care duc la o transformare profundă şi permanentă a materiei din care sînt alcătuite corpurile, constituie *fenomene chimice*. Tot astfel avem arderea lemnului, ruginirea fierului, oţetirea vinului etc. Studiul fenomenelor chimice şi al legilor după care ele se produc intră în domeniul de cercetare al chimiei.

Studiul fenomenelor chimice, adică al transformărilor profunde pe care le suferă substanţele, precum şi acela al condiţiilor în care se petrec aceste transformări şi al legilor ce le domină, reprezintă obiectul chimiei.

Alături de fizică, al cărui obiect este studiul transformărilor care nu modifică natura substanţei, chimia intră în rîndul ştiinţelor naturii. Dintre aceste ştiinţe, unele au ca obiect observarea şi descrierea naturii şi sînt deci *ştiinţe naturale descriptive* (zoologia, botanica, mineralogia etc.), altele studiază transformările şi legile ce stăpînesc modificările corpurilor din natură şi ele se numesc *ştiinţe naturale exacte*, care se împart în ştiinţe fizico-chimice şi ştiinţe biologice. Primele studiază transformările corpurilor în genere, iar cele din urmă, transformările corpurilor ce sînt în legătură cu viaţa.

Cum cunoaşterea şi explicarea fenomenelor vieţii nu se pot face fără a cunoaşte în prealabil materia, relaţiile dintre ştiinţele fizico-chimice şi cele biologice sînt foarte strînse, dat fiind că viaţa trebuie considerată în primul rînd ca o înlănţuire de fenomene fizico-chimice ce se petrec în celula animală sau vegetală. Ştiinţele fizico-chimice stau deci la baza ştiinţelor biologice.

La rîndul ei, chimia se împarte în trei mari părţi fundamentale: chimia fizică, chimia anorganică şi chimia organică.

1. *Chimia fizică* se ocupă cu legile care stau la baza fenomenelor chimice. Cu ajutorul ei stabilim relaţii între proprietăţile şi constituţia chimică a substanţelor, folosindu-ne pentru aceasta de mijloace, metode şi aparate de fizică, apelînd în acelaşi timp deseori la dezvoltări şi concluzii matematice.

2. *Chimia anorganică* sau chimia minerală se ocupă cu studiul elementelor şi al combinaţiilor lor.

3. *Chimia organică* se ocupă cu studiul numeroaselor combinaţii ale carbonului, dintre care unele, în număr destul de mare, intră în alcătuirea organismelor.

În afară de aceste trei mari părţi, mai există şi următoarele capitole speciale de chimie:

Chimia analitică ce se ocupă cu stabilirea compoziţiei chimice a substanţelor. Cînd se stabileşte numai natura componenţilor ce alcătuiesc o substanţă avem de-a face cu chimia analitică calitativă, iar cînd se determină şi raportul de combinare a componenţilor dintr-o substanţă oarecare, avem chimia analitică cantitativă.

Chimia industrială ce se ocupă cu studiul materiilor prime, cu urmărirea proceselor de fabricaţie, a proprietăţilor şi întrebuinţărilor diferitelor produse obţinute în industrie.

Scanned with OKEN Scanner

Chimia biologică sau *biochimia* ce se ocupă cu studiul transformărilor chimice ale substanțelor în organism și cu relațiile ce există între aceste transformări și manifestările care caracterizează viața.

Agrochimia ce se ocupă cu raporturile dintre sol, plantă și îngrășăminte.

Mai există chimia alimentară, chimia farmaceutică etc.

În general se poate spune că fiecare ramură de activitate omenească își are sau își va avea chimia ei.

Sisteme omogene și eterogene. Dacă punem în contact un număr oarecare de substanțe sub aceeași stare de agregare sau sub stări diferite de agregare, sau chiar o singură substanță sub diferite stări de agregare, formăm un sistem. Cînd sistemul are aceleași proprietăți fizice și chimice în toate punctele sale avem un sistem omogen, în caz contrar el este eterogen. Astfel, soluția de clorură de sodiu este formată din două feluri de substanțe — apa și sarea — care nu pot fi observate cu mijloacele de cercetare actuale. Această soluție constituie un sistem omogen.

Gheața și apa puse la un loc, deși sînt formate din aceeași substanță, constituie totuși un sistem eterogen, pentru că se găsesc în stări de agregare diferite.

Sistemele sînt formate din una sau mai multe faze. Se înțelege prin fază porțiunea omogenă dintr-un sistem și ea poate fi formată din una sau mai multe feluri de substanțe.

Un sistem omogen este format totdeauna dintr-o singură fază și anume o fază solidă, lichidă sau gazoasă, iar cel eterogen este format din cel puțin două faze.

Exemple de sisteme omogene : amestecurile de gaze, aerul, soluțiile în care substanța dizolvată este solidă sau lichidă și dizolvantul este lichid.

Exemple de sisteme eterogene : spuma, ceața, praful, fumul, laptele, soluția de gumă arabică, gelatina etc., sistemul gheață-apă, rocile etc.

Substanțe pure și impure. Pentru a putea cunoaște proprietățile unei substanțe, se cere ca aceasta să fie în stare de puritate și trebuie să ne convingem de aceasta în prealabil.

Totalitatea metodelor care permit aducerea unei substanțe în stare de puritate, adică izolarea ei dintr-un amestec, constituie analiza imediată a substanței. Aceasta se poate face prin extracție, distilare, cristalizare, filtrare etc.

Substanța pură este caracterizată prin omogenitate. Dimpotrivă, substanța impură poate fi eterogenă și ea reprezintă un amestec. O substanță pură rezistă la orice încercări de fracționare, fără ca proprietățile ei să se schimbe. Aceste proprietăți pot servi drept criterii de puritate și ele poartă numele de constantele fizice ale substanței respective. Acestea sînt : punctul de fierbere, punctul de topire, coeficientul de solubilitate, căldura specifică, densitatea etc.

Sinteză și combinație chimică. Să introducem două volume de hidrogen și un volum de oxigen într-un aparat de sticlă numit eudiometru, prevăzut cu doi electrozi. Producînd o scînteie electrică între cei doi poli hidrogenul se unește cu oxigenul formînd apa ; spunem că am făcut sin,

Scanned with OKEN Scanner

teza apei. Sinteză deci înseamnă obținerea de substanțe compuse din substanțe mai simple. Dacă pentru aceasta plecăm de la elementele componente (ca în cazul apei), spunem că am făcut *sinteza totală* a apei.

Apropiem unul de altul două flacoane fără dop, care conțin unul amoniac și altul acid clorhidric; se formează o negură albă de clorură de amoniu sau țipirig. Acest caz constituie o *sinteză parțială*, pentru că am făcut sinteza țipirigului plecînd de la două substanțe compuse.

În sinteza de mai sus a apei în eudiometru observăm următoarele.

a) Prin intervenția unei scîntei electrice, amestecul de hidrogen și oxigen s-a transformat într-o substanță nouă — apa — cu proprietăți noi și distincte de ale componenților ei.

b) Transformînd în stare de vapori cantitatea de apă formată, observăm că ea ocupă un volum de 2/3 din volumul total al amestecului de hidrogen și oxigen, măsurat la 100°; transformarea a avut deci loc cu o contracție de volum.

c) Transformarea chimică are loc în așa fel, încît raportul dintre hidrogenul și oxigenul utilizat pentru sinteza apei este totdeauna de doi la unu în volume, adică un raport bine definit.

Fenomenul acesta de unire a două sau mai multe substanțe, în raporturi bine definite, spre a da naștere unei substanțe noi, cu proprietăți diferite de ale componenților ei, se numește *combinație chimică*. În genere, în combinațiile chimice are loc o dezvoltare de căldură sau lumină.

Deosebirea dintre amestec și combinație. În natură, substanțele nu se găsesc în genere izolate, ci sub formă de amestecuri, în care două sau mai multe substanțe solide, lichide sau gazoase — denumite componenții amestecului — și diferite ca proprietăți, se găsesc puse la un loc, în mod intim, fără însă ca fiecare component să-și fi pierdut proprietățile sale esențiale.

Într-un amestec, fiecare substanță componentă își păstrează deci proprietățile; putem separa componenții unui amestec prin mijloace ce permit purificarea substanțelor; amestecul se face în orice proporție, el se produce fără cheltuială sau cîștig de energie. Astfel, dacă amestecăm intim pilitură de fier cu sulf, putem face acest amestec în orice proporții și dacă privim la microscop, putem ușor distinge particulele de sulf de cele de fier, iar cu ajutorul unui magnet, putem separa fierul de sulf. În același timp, cînd facem acest amestec, nu constatăm dezvoltare sau absorbție de căldură.

Cînd însă facem o combinație chimică, fiecare component își pierde proprietățile sale. Componenții nu mai pot fi separați prin mijloace ce permit purificarea substanțelor; combinația se face numai în anumite proporții și este însoțită totdeauna de cîștig sau pierdere de energie; combinația este eterogenă numai din punct de vedere chimic și este omogenă din punct de vedere fizic.

Acesta este cazul amestecului de fier și sulf ce a fost încălzit pînă la incandescență. Corpul obținut — sulfura de fier — are cu totul alte proprietăți decît sulful și fierul din care a provenit. Prin mijloacele ce permit purificarea substanțelor, fierul nu mai poate fi separat de sulf în sulfura de fier. Combinarea sulfului cu fierul s-a făcut în proporție

Scanned with OKEN Scanner

de 32 g sulf cu 56 g fier. Dacă unul din componenți era într-o cantitate mai mare, excesul rămînea necombinat. În același timp, s-a produs dezvoltare de căldură în momentul combinării fierului cu sulful.

Deosebirea dintre amestec și combinație nu este totdeauna așa de categorică; între amestecul eterogen și combinația chimică se găsesc intermediar o categorie de amestecuri omogene, care manifestă oarecare tendințe de combinații chimice și care sînt soluțiile.

Amestecul și combinația sînt deci limitele extreme între care poate evolua unirea a două sau mai multe substanțe; etape intermediare bine marcate sînt: suspensiile, soluțiile coloidale, soluțiile adevărate și combinațiile nestabile sau labile. Schematic, putem prezenta această evoluție astfel:

Amestec → suspensie → soluție coloidală → soluție → combinație labilă → combinație stabilă.

Descompunerea chimică. Analiza calitativă și cantitativă. Desfacerea unei substanțe în două sau mai multe corpuri poartă numele de descompunere chimică. Descompunerea chimică poate avea loc prin mai multe procedee:

a) cu ajutorul căldurii, oxidul roșu de mercur poate fi descompus în mercur și oxigen;

b) cu ajutorul curentului electric, apa poate fi descompusă în hidrogen și oxigen;

c) cu ajutorul luminii, bromura de argint este descompusă în argint și brom;

d) cu ajutorul presiunii, peroxidul de bariu poate fi descompus în oxid de bariu și oxigen.

În toate aceste descompuneri ale unor substanțe s-au obținut, folosind ca energie exterioară energia calorică, electrică, luminoasă sau mecanică, corpuri cu proprietăți cu totul noi. Toate aceste fenomene sînt descompuneri chimice.

În același timp, descompunerea chimică ne arată că, într-o substanță, componenții se găsesc uniți într-un anumit raport (de exemplu, în cazul apei, 2 părți hidrogen la 1 parte oxigen, în volum).

Stabilind natura componenților unei substanțe spunem că facem *analiza calitativă* a acelei substanțe; stabilind raportul în care se găsesc combinați componenții într-o substanță spunem că facem *analiza cantitativă* a acelei substanțe; dacă în analiza pe care o facem stabilim greutățile, aceasta se numește *analiza gravimetrică*, iar dacă ne servim de măsurări de volum, ea se numește *analiza volumetrică*.

Corp simplu și corp compus. Corpuri ca oxidul roșu de mercur, apa, bromura de argint, peroxidul de bariu etc., care se pot desface sub acțiunea căldurii, electricității, luminii, presiunii, se numesc *corpuri compuse*. Corpurile compuse sînt omogene numai din punct de vedere fizic.

Corpuri ca mercurul, hidrogenul, oxigenul, argintul, bromul nu mai pot fi descompuse în alte corpuri cu ajutorul căldurii, luminii, electricității și presiunii. Aceste corpuri se numesc *corpuri simple* sau *elemente*.

Scanned with OKEN Scanner

Trebuie însă să specificăm că elementele nu pot fi descompuse în alte corpuri prin mijloacele obișnuite fizice sau chimice ce ne stau la îndemînă.

Considerăm mijloace obișnuite temperaturile între —270 și 4 000°, presiunile pînă la 20 000 atmosfere, radiațiile de la infraroșu sau ultraviolet pînă la raze X și tensiunile electrice pînă la 1 000 000 volți.

Corpurile simple sînt omogene din punct de vedere fizic și chimic.

Proprietățile substanțelor sînt datorite proprietăților elementelor din care sînt compuse; există 92 de elemente.

Reacții chimice. Am văzut ce este o descompunere chimică și o combinație chimică. Toate fenomenele chimice ce se petrec cu substanțele se numesc reacții chimice. Ele sînt provocate uneori de un agent (căldură, lumină, electricitate etc.) și au loc în cele mai multe cazuri cu cîștig de energie (cazul combinațiilor) sau cu pierdere de energie (cazul descompunerilor).

După cum rezultă din cele de mai sus, reacțiile chimice pot fi de combinație sau de descompunere. Se mai cunosc și alte feluri de reacții.

Afinitatea. Am văzut că reacțile chimice sînt provocate uneori de un anumit agent exterior. Se cunosc însă și cazuri cînd unele reacții chimice au loc în mod spontan, fără intervenția unui agent. Așa, de exemplu, amoniacul se combină direct la rece cu acidul clorhidric pentru a da naștere țipirigului, tot așa hidrogenul cu clorul. Cu sau fără intervenția unei cauze externe, constatăm că elementele se combină între ele. Cauza pentru care elementele se combină între ele este datorită unei atracții, pe care o numim *afinitate* și a cărei natură o vom vedea mai tîrziu.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL II

STĂRILE DE AGREGARE A MATERIEI

Aproape toate proprietățile materiei sînt determinate de echilibrul a două forțe opuse. Una din forțe, care este *coeziunea*, caută să condenseze masa materială, iar cealaltă forță, care depinde de temperatură, caută să fărămițeze, să împrăștie materia, deci să o disperseze și este în funcție de mișcarea termică a atomilor și moleculelor, astfel că la cea mai mare parte din substanțe, la cîteva grade deasupra lui zero absolut, mișcarea atomilor și a moleculelor devine practic nulă, iar la zero absolut, orice mișcare încetează. Deci, la zero absolut, singura forță ce acționează este coeziunea, din care cauză materia capătă starea maximă de condensare și de densitate, deci starea solidă.

Cu cît temperatura crește, forțele de coeziune sînt mai mici, iar materia trece în stare lichidă și apoi în stare gazoasă.

STAREA GAZOASĂ

Generalități. Materia în stare gazoasă are tendința de a ocupa în mod uniform întreg spațiul în care se găsește, avînd aceeași densitate în toate punctele, dacă este sustrasă acțiunii forțelor exterioare, în special forței gravitației. Caracteristic pentru această stare este lipsa unui volum și a unei forme determinate. Materia în stare gazoasă ia forma și volumul vasului în care se află.

Această tendință pe care o au gazele de a se repartiza în mod uniform și de a ocupa tot volumul ce-l au la dispoziție este datorită lipsei de atracție și mișcării moleculelor în toate direcțiile. Pentru aceste motive spunem că gazele sînt expansibile. Din cauza mișcării moleculelor cu mare ușurință, un gaz este omogen și are aceeași densitate în toată masa lui; el poate pătrunde foarte ușor, pentru același motiv, printre moleculele altui gaz; spunem că gazele sînt ușor difuzibile sau au o difuziune mare.

În timpul mișcării, moleculele se ciocnesc unele de altele, comprimîndu-se și apoi dilatîndu-se, dovedind astfel elasticitate.

Cînd un gaz este încălzit într-un anumit punct, moleculele din acel punct își măresc forța vie, ele se mișcă cu o iuțeală și mai mare, se ciocnesc între ele și mai mult, transmițînd astfel energia lor altor molecule și

provocînd încălzirea întregii mase gazoase. Din această cauză, gazele au conductibilitate termică.

Prin încălzire, o dată cu creşterea iuţelii, creşte şi numărul loviturilor moleculelor pe pereţii vasului, provocînd astfel o presiune asupra pereţilor vaselor în care sînt puse.

În condiţiile de temperatură şi presiune obişnuite, gazele au o densitate mică. Astfel, 1 cm^3 de aer, la 0° şi la presiunea de 760 mm, cîntăreşte numai 0,001293 din greutatea a 1 cm^3 de apă. La presiuni mari însă, densitatea gazelor poate atinge valori apropiate de cele ale densităţii lichidelor.

Fără a cheltui un lucru exterior, toate gazele se pot amesteca între ele în orice proporţii.

Gazele au deci o serie de proprietăţi şi anume : sînt expansibile, compresibile, difuzibile etc. ; transformările pe care le suferă materia în stare gazoasă, din cauza acestor caractere, sînt dominate de cîteva legi, importante în special pentru lămurirea constituţiei substanţelor în stare gazoasă.

Legile gazelor. 1. *Expansibilitatea şi compresibilitatea gazelor* sînt date de legea Boyle-Mariotte. Aceasta se exprimă astfel : la aceeaşi temperatură, produsul dintre numărul ce exprimă presiunea unui gaz şi numărul ce exprimă volumul său este o constantă, oricare ar fi acea presiune sau acel volum, ceea ce matematic poate fi exprimat prin relaţia :

$$PV = constant$$

2. *Dilatarea gazelor* este exprimată prin legea lui Gay-Lussac-Charles. Aici avem două relaţii : prima relaţie ne dă legătura dintre volumul şi temperatura unei mase de gaz sub presiune constantă, iar în cazul al doilea aflăm legătura dintre presiune şi temperatură, atunci cînd volumul este constant.

a) *Relaţia dintre volumul şi temperatura unei mase de gaz sub presiune constantă.* Gay-Lussac a formulat următoarea lege : la aceeaşi presiune, volumul unei mase de gaz, indiferent de natura acestuia, creşte sau descreşte cu aceeaşi cantitate $\left(\frac{1}{273}\right.$ din volumul iniţial$\left.\right)$ pentru o variaţie de un grad de temperatură.

Valoarea $\frac{1}{273}$ este egală cu 0,003667, se înseamnă cu α şi se numeşte coeficient de dilatare. Dacă însemnăm cu t temperatura, cu V_0 şi V_t volumul gazului la 0° şi la $t°$, legea lui Gay-Lussac se exprimă astfel :

$$V_t = V_0 (1 + \alpha t).$$

b) *Relaţia dintre presiunea şi temperatura unei mase de gaz, volumul rămînînd constant.* Charles a formulat acest fenomen în modul următor : sub un volum constant, presiunea unui gaz, indiferent de natura acestuia, creşte sau descreşte cu aceeaşi cantitate $\left(\frac{1}{273} = 0{,}003667 = \alpha\right)$, pentru o variaţie de un grad de temperatură, de unde în acest caz vom obţine o relaţie asemănătoare cu cea de mai sus, deci :

$$P_t = P_0 (1 + \alpha t).$$

Scanned with OKEN Scanner

Cu ajutorul acestor două relații vom putea cunoaște volumul sau presiunea la 0°, atunci cînd le cunoaștem la o temperatură oarecare, din relațiile :

$$V_0 = \frac{V_t}{1 + \alpha t} \quad \text{și} \quad P_0 = \frac{P_t}{1 + \alpha t}$$

Se mai pot face o serie întreagă de observații pe seama acestor formule. Astfel, dacă $t = 273°$, atunci vom avea :

$$V_{273} = V_0\left(1 + \frac{1}{273} \cdot 273\right) = V_0\,(1 + 1) = 2\,V_0$$

Rezultă de aici că sub o presiune constantă, volumul unei mase de gaz, măsurat la 273°, este dublul volumului măsurat la 0°. Aceeași constatare o facem și în cazul presiunii, atunci cînd volumul este constant :

$$P_{273} = 2P_0.$$

3. *Relația Boyle-Mariotte — Gay-Lussac* ne dă legătura dintre volum, presiune și temperatură, atunci cînd toate trei variază.

În această situație, produsul dintre volumul și presiunea unui gaz la o temperatură oarecare t este egal cu produsul dintre binomul de dilatație $(1 + \alpha t)$, volumul la 0° și presiunea normală de 760 mm. Relația matematică este următoarea :

$$PV = P_0\,V_0\,(1 + \alpha t).$$

În această relație, dacă temperatura este de −273°, vom avea :

$$PV = P_0\,V_0\,[1 + \alpha\,(-273)] = P_0\,V_0\left[1 + \frac{1}{273}\,(-273)\right] = P_0\,V_0\left(1 - \frac{273}{273}\right)$$

$$\text{deci } PV = P_0\,V_0\,(1 - 1) = 0$$

Această observație ne arată că produsul dintre presiune și volum la temperatura de −273° este 0 și aceasta trebuie interpretată în sensul că la temperatura de −273° nu mai există nici o urmă de materie în stare gazoasă. Într-adevăr, deoarece produsul $PV = 0$ și cum V nu poate fi nul, înseamnă că P trebuie să fie nul, adică la temperatura de −273°, materia nu mai are nici o tensiune de vapori [1].

4. *Ecuația generală a gazelor* se obține din relația de mai sus, măsurînd însă temperatura de la −273°, iar nu de la 0°. Temperatura de −273° se numește zero absolut, iar gradele măsurate de la acest zero absolut se numesc grade de temperatură absolută și se înseamnă cu T_0. Temperatura exprimată în grade Celsius o putem transforma în grade de temperatură absolută cu ajutorul relației :

$$T = t + 273$$

[1] Cea mai joasă temperatură atinsă în practică pînă astăzi este aceea de −272°, care este temperatura de solidificare a heliului (Kersen, 1936).

de unde :

$$t = T - 273$$

Înlocuind în relația Boyle-Mariotte — Gay-Lussac pe t cu $T - 273$, obținem :

$$PV = P_0 V_0\left[1 + \frac{1}{273} \cdot (T - 273)\right] = P_0 V_0\left(1 + \frac{T}{273} - \frac{273}{273}\right).$$

$$PV = P_0 V_0\left(1 + \frac{T}{273} - 1\right) = \frac{P_0 V_0}{273} \cdot T$$

După Boyle-Mariotte $P_0 V_0 =$ constant (cel puțin între anumite limite) și deci și raportul $\frac{P_0 V_0}{273} =$ constant; dacă însemnăm raportul $\frac{P_0 V_0}{273}$ cu R, vom avea :

$$PV = RT$$

Această relație este ecuația generală a gazelor, iar constanta $R = \frac{P_0 V_0}{273}$ poartă numele de constanta gazelor.

Relația $PV = RT$ ne arată că produsul dintre numărul ce exprimă valoarea volumului unei mase de gaz și acela ce exprimă valoarea presiunii la care este supus gazul este proporțional cu temperatura absolută.

Din determinări experimentale s-a găsit că $R = 84\,683$ g cm/grad mol. O valoare foarte apropiată de aceasta se obține exprimînd presiunea P_0 prin greutatea unei coloane de mercur înaltă de 760 mm și groasă de 1 cm³ (1 033 g) și punînd pentru V_0 volumul molecular (22 400 cm³) :

$$R = \frac{1\,033 \cdot 22\,400}{273} = 84\,683 \text{ g cm/grad mol}$$

5. *Legea lui Dalton sau legea amestecurilor de gaze.* *a*) Cînd volumul rămîne constant, presiunea exercitată de un amestec de gaze este egală cu suma presiunilor parțiale exercitate de fiecare gaz în parte, dacă ar ocupa volumul singur, deci :

$$P = p_1 + p_2 + p_3 + \dots$$

b) Cînd presiunea rămîne constantă, volumul amestecului de gaze este egal cu suma volumelor parțiale pe care le-ar ocupa fiecare gaz dacă ar fi singur, deci :

$$V = v_1 + v_2 + v_3 + \dots$$

c) Dacă în același timp variază și volumul și presiunea, vom avea :

$$PV = p_1 v_1 + p_2 v_2 + p_3 v_3 + \dots$$

6. *Noțiuni despre teoria cinetică a gazelor.* Prin teoria cinetică a gazelor se înțelege totalitatea vederilor privitoare la constituția materiei

în stare gazoasă. Cu ajutorul teoriei cinetice a gazelor se pot înțelege, explica și deduce legile gazelor.

După această teorie, gazele sînt formate din particule foarte mici (molecule sau atomi), în majoritatea cazurilor sferice, ce se găsesc într-o continuă mișcare. Volumul real ocupat de particulele gazoase este foarte mic în raport cu volumul total al gazului. Particulele sînt la o oarecare distanță unele de altele și între ele nu se exercită forțe de atracție sensibile.

Prin mișcare ele se pot ciocni, în care caz se comportă ca niște corpuri perfect elastice. Viteza particulelor înainte și după ciocnire este diferită, dar are o valoare medie caracteristică diferitelor specii de gaze, iar traiectoria parcursă de o particulă oarecare este totdeauna în zig-zag. Astfel se mișcă particulele, efectuînd o mișcare de translație. În același timp, fiecare particulă gazoasă se mișcă și în jurul axei ei — datorită ciocnirii dintre particule — constituind mișcarea de rotație a particulelor gazoase. Pe lîngă aceste două feluri de mișcări ale particulelor gazoase, cînd gazul se află sub formă de molecule, în interiorul moleculelor mai există și mișcări ale atomilor.

Presiunea exercitată de gaze asupra pereților vasului în care ele sînt puse se explică prin mișcarea moleculelor gazelor și prin ciocnirile moleculelor de pereții vasului. Cu cît particulele vor fi mai numeroase, cu atît presiunea va fi mai mare.

Energia cu care se mișcă particulele ce alcătuiesc gazul se manifestă la exterior, prin temperatura lui. Cu cît energia particulelor este mai mare, cu atît temperatura gazului este mai ridicată. Așadar, atunci cînd încălzim un gaz mărim energia particulelor care-l alcătuiesc, ceea ce se evidențiază printr-o creștere a temperaturii sale, dacă menținem volumul constant.

Ridicînd temperatura unui gaz realizăm de asemenea o creștere a presiunii gazului, căci dacă volumul rămîne constant, se mărește energia particulelor gazului. În acest caz, particulele se vor mișca mai repede, numărul ciocnirilor pe unitatea de suprafață a pereților vasului va crește și deci presiunea se va mări.

STAREA LICHIDĂ

Generalități. Materia în stare lichidă se caracterizează prin tendința de a lua forma vasului în care este pusă. Lichidele, ca și gazele, nu au o formă proprie, o formă fixă, ele au o formă variabilă, dar spre deosebire de gaze au un volum propriu, un volum invariabil. Între moleculele substanțelor lichide se exercită forțe de atracție, datorită faptului că între aceste molecule distanța este mai mică decît între acelea ale unei substanțe gazoase, această forță de atracție fiind denumită *coeziune*. Coeziunea între moleculele substanței în stare lichidă nu este puternică; din această cauză moleculele lichidelor au mobilitate, putînd aluneca ușor unele peste altele. Acestei mobilități i s-a dat numele de *fluiditate*.

Moleculele din interiorul substanțelor lichide sînt supuse forței de atracție din toate părțile, de către celelalte molecule. Dimpotrivă, moleculele de la suprafața unui lichid sînt supuse forțelor de atracție laterale și

celor de atracție către interiorul lichidului. Se creează astfel în acest din urmă caz un cîmp de atracție asimetric, pentru moleculele de la suprafața unui lichid, care tinde să micșoreze cît mai mult din suprafața liberă a lichidului. Pătura de molecule superficiale se prezintă din această cauză ca o membrană elastică, întinsă, care tinde să-și micșoreze și mai mult suprafața.

Ansamblul forțelor de atracție care se exercită între moleculele superficiale dau naștere *tensiunii superficiale*.

Forța de atracție nu se manifestă numai între moleculele materiei lichide, ci și între moleculele substanțelor gazoase sau lichide și ale celor solide. Așa, de exemplu, dacă pe suprafața unui lichid aplicăm o placă de sticlă, lichidul se fixează atît de puternic, încît opune o rezistență destul de mare oricărei încercări de a ridica placa. Acestor forțe de atracție ce se exercită între moleculele superficiale a două corpuri diferite, i s-a dat numele de *adeziune*.

Ca și în cazul materiei gazoase, moleculele substanțelor lichide sînt animate de mișcare, din care cauză lichidele sînt omogene, ca și gazele.

Din cauza ridicării temperaturii, mișcarea moleculelor în sînul masei lichide crește, distanța între molecule crește și ea, iar coeziunea slăbește.

Pentru moleculele de la suprafața lichidului, distanța între molecule poate crește atît de mult, încît coeziunea să devină practic nulă; în acest moment, aceste molecule pierd contactul direct cu masa lichidului și trec în stare de vapori. Această trecere în stare de vapori necesită o cheltuială de căldură. Pentru acest motiv evaporarea unui lichid provoacă o scădere a temperaturii în masa lichidului. Și în cazul lichidelor, ca și în cazul stării gazoase, moleculele lichidului prezintă o mișcare cu totul dezordonată, ele avînd mișcări de translație și de rotație.

Diferitele lichide se deosebesc între ele prin proprietățile lor fizice, cum sînt greutatea specifică, temperatura de fierbere, temperatura de solidificare sau de congelare, tensiunea superficială, indicele de refracție, indicele de deviație polarimetrică, vîscozitatea etc., precum și prin proprietățile lor chimice.

Între temperatura de fierbere a unui lichid și temperatura sa critică [1] există un anumit raport. Astfel, dacă pentru orice substanță se ia temperatura de fierbere absolută (temperatura de fierbere măsurată de la zero absolut) și temperatura critică absolută (temperatura critică măsurată de la zero absolut), raportul dintre ele va fi constant și egal cu 0,66. Această relație constituie *regula lui G. Guldberg*.

O a doua formulare este dată de J. Trouton, care spune că raportul dintre cantitatea de căldură necesară pentru a transforma prin fierbere o moleculă gram [2] de lichid în vapori ML (= greutatea moleculară, iar L = căldura de evaporare) și temperatura absolută de fierbere T

[1] Prin temperatură critică înțelegem temperatura maximă la care o substanță, prin simplă comprimare, poate trece din stare gazoasă în stare lichidă.

[2] Se numește moleculă-gram valoarea în grame a unei substanțe, corespunzătoare greutății moleculare.

este cuprins între 20 şi 22 (deci în medie 21) pentru orice fel de substanţă, deci :

$$\frac{ML}{T} = 21.$$

Tot din această regulă mai putem constata dacă moleculele lichidului sînt asociate mai multe la un loc, formînd agregate de molecule ce se comportă ca particule independente, sau se găsesc ca molecule libere.

În cazul substanţelor ce prezintă molecule asociate în stare lichidă, acest raport este mai mare de 20—22. Astfel, la alcoolul etilic acest raport este de 26,9, la apă de 25,9.

Dintre proprietăţile fizice ale lichidelor, în special *vîscozitatea* este cel mai des cercetată în analiză. Prin *vîscozitate* înţelegem rezistenţa întîmpinată de particulele lichidelor (molecule, ioni sau particule coloidale) în mişcarea lor. Ea mai poartă numele şi de frecare interioară şi scade o dată cu creşterea temperaturii; cu creşterea presiunii, vîscozitatea creşte foarte puţin.

Asociaţia moleculară a lichidelor este indicată de o vîscozitate anormal de mare. Cel mai bun criteriu al asocierii moleculare a unei substanţe este raportul dintre coeficientul de vîscozitate şi volumul molecular (masa moleculară împărţită la densitate). Lichidele asociate prezintă valori mult mai mari pentru acest raport, faţă de lichidele cu moleçule neasociate.

STAREA SOLIDĂ

Generalităţi. Trecerea unei substanţe din stare lichidă în stare solidă se numeşte *solidificare*, iar fenomenul invers, de trecere din stare solidă în stare lichidă, poartă numele de *topire*. Pentru topirea solidelor este nevoie de căldură, iar fenomenul de solidificare are loc cu dezvoltare de căldură.

Toate corpurile solide pure au temperaturi fixe de topire, care coincid cu temperaturile de solidificare ale aceloraşi substanţe atunci cînd acestea se află în stare lichidă. În tot timpul solidificării unei substanţe pure temperatura rămîne constantă; acelaşi fenomen are loc şi în cazul topirii substanţelor pure.

Solidele sînt caracterizate prin formă şi volum propriu. Coeziunea dintre particulele ce formează un solid este foarte mare şi din această cauză ele sînt rigide. Cum explicăm rigiditatea solidelor? Prin răcire se micşorează energia cinetică a particulelor din care sînt constituite gazele şi lichidele. În afară de aceasta, unele gaze, pentru a trece în stare lichidă şi apoi în stare solidă, trebuie comprimate. Prin comprimare, particulele se apropie unele de altele. Din aceste două motive particulele ajung să exercite între ele forţe de atracţie, deci coeziunea creşte atît de mult, încît ele îşi pierd libertatea de mişcare, deşi particulele solidelor mai au energie cinetică, aceasta fiind atît de mică, încît particulele nu se mai pot mişca liber. Ele nu mai au deci mişcări de translaţie şi de rotaţie, dar totuşi se mişcă în jurul unor puncte fixe, executînd mişcări vibratorii, asemănă-

Scanned with OKEN Scanner

toare oscilațiilor pendulului. Deci, mișcarea particulelor în cazul solidelor nu mai este dezordonată ca la gaze și lichide, particulele fiind ținute în puncte fixe, datorită forțelor de atracție mari ce se exercită între ele.

În numeroase cazuri distribuția în spațiu a particulelor ce formează un solid nu este întîmplătoare, ceea ce face ca solidele să ia forme poliedrice regulate și să formeze *cristale*.

În opoziție cu corpurile cristaline avem corpurile *amorfe*. Acestea nu au o așezare regulată a particulelor elementare, ci o așezare dezordonată. Din această cauză ele nu au suprafețe, muchii și unghiuri regulate.

Corpurile cristaline pure au puncte fixe de topire, pe cînd corpurile amorfe — în special cele sticloase (adică corpurile topite și apoi răcite brusc) — nu au puncte fixe de topire; acestea prin încălzire devin vîscoase și cu cît temperatura crește, cu atît vîscozitatea lor scade. Din acest punct de vedere corpurile amorfe se comportă la fel ca și lichidele și ele sînt considerate a fi numai aparent corpuri solide. Astfel sticla ca și rășinile nu au structură cristalină și au un interval de topire; ele sînt considerate a fi corpuri lichide, cu o vîscozitate foarte mare.

Rețele cristaline. Să luăm un cristal mic, de exemplu de sulfat de cupru și să-l punem într-o soluție de sulfat de cupru. Vom constata că după un timp oarecare cristalul s-a mărit, iar forma geometrică a cristalului mare este aceeași cu aceea a cristalului mic. Deci, cristalele au proprietatea de a crește, păstrîndu-și aceeași formă geometrică. Această creștere este o urmare a depunerii de particule asemănătoare din mediul înconjurător pe fețele cristalului. Aceasta demonstrează că forma exterioară pe care o are un cristal este datorită numai unui aranjament intern regulat al particulelor elementare și ea depinde de natura substanței cristalizate, nu modul în care are loc cristalizarea substanței.

A. Bravais, în anul 1848, a ajuns la concluzia că cristalele sînt formate din particule elementare situate la anumite distanțe unele de altele, formînd un fel de rețea cristalină, caracteristică fiecărui cristal. În nodurile rețelelor cristaline se găsesc particulele elementare ale cristalelor, acestea fiind molecule, atomi sau ioni (ionii sînt atomi încărcați cu sarcini electrice).

Aceste particule, așezate în nodurile rețelei cristaline, oscilează în jurul unor poziții medii, aceste oscilații fiind determinate de forțele de coeziune. Distanța dintre planurile rețelelor cristaline este de ordinul 10^{-8} cm. Această structură a cristalelor nu este numai o ipoteză. Ea a putut fi dovedită prin cercetarea cristalelor cu ajutorul razelor X. Acționînd cu razele X asupra cristalelor se observă difracția acestor raze (înțelegînd prin difracție deviația pe care o suferă razele luminoase cînd lovesc razant un corp opac). Difracția razelor X pe cristale s-a putut face numai datorită faptului că diametrele particulelor elementare ale cristalelor din nodurile rețelelor cristaline sînt de același ordin de mărime cu lungimea de undă a razelor X, ceea ce corespunde mărimii moleculelor, atomilor sau ionilor.

Rețelele cristaline pot fi de patru feluri: moleculare, atomice, ionice și metalice.

Scanned with OKEN Scanner

Rețeaua clorurii de sodiu (fig. 1) s-a dovedit a fi o *rețea ionică*, adică în nodurile rețelei cristaline sînt așezați în mod alternativ ioni de sodiu și ioni de clor (ionii de sodiu sînt notați cu ●, iar cei de clor cu ○).

În *rețelele atomice* se găsesc atomi în nodurile rețelelor. Astfel, în cazul diamantului s-a putut dovedi că în nodurile rețelelor cristaline se găsesc atomi, aceștia fiind uniți prin forțe puternice. Din această cauză, cristalul este dur se topește la temperaturi foarte ridicate.

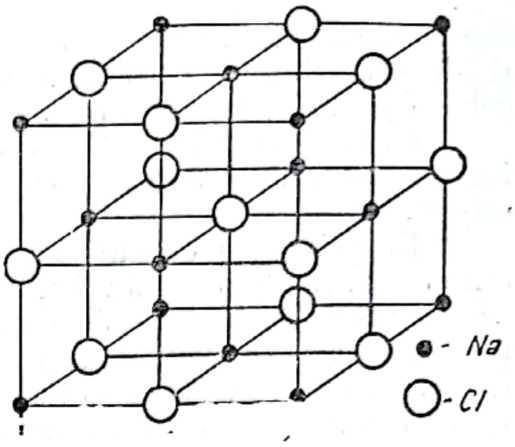


Fig. 1 — Rețeaua cristalină a clorurii de sodiu

În cazul *rețelelor moleculare*, nodurile rețelelor cristaline sînt ocupate de molecule, forțele de atracție dintre molecule sînt mai mici și cristalul se topește la temperaturi mai joase ; acesta este cazul sulfului, substanțelor organice etc.

Rețeaua metalică este de un tip cu totul special. Ea are ioni, atomi și electroni care sînt liberi, electronii circulînd dezordonat între atomi și ioni (asupra acestei rețele se va reveni la capitolul despre metale).

Faptul că cristalele au puncte fixe de topire se explică astfel : cu cît ridicăm temperatura, mișcarea vibratorie a particulelor din nodurile rețelei cristaline crește. La punctul de topire al cristalului, rețeaua cristalină a unui corp solid nu mai poate rezista agitației particulelor din care este formată rețeaua cristalină, edificiul cristalin se prăbușește, din cauză că la această temperatură forțele de atracție dintre particulele rețelei cristaline au devenit mai mici decît energia de agitație a particulelor.

La corpurile amorfe, neexistînd o rețea cristalină, nu avem o temperatură la care edificiul cristalin să se prăbușească în totalitatea lui, de de unde și faptul că ele au un interval de topire și nu o temperatură fixă de topire.

Clasificarea cristalelor. Toate formele cristaline posibile se încadrează în 32 de clase. Această clasificare se face după elementele de simetrie pe care le posedă cristalele (centre, axe și planuri de simetrie). La rîndul lor, cele 32 de clase cristaline se pot grupa în șase sisteme cristaline și anume : cubic, hexagonal, tetragonal, ortorombic, monoclinic și triclinic.

Sistemul cubic se caracterizează prin trei axe egale și perpendiculare între ele, secțiunea dreaptă fiind un pătrat.

Sistemul hexagonal este caracterizat prin existența a patru axe, dintre care un ax — numit axul principal — este perpendicular pe celelalte trei axe. Aceste trei axe sînt egale fac unghiuri de 60° între ele.

Sistemul tetragonal, denumit și sistemul pătratic, este caracterizat prin existența a trei axe, perpendiculare între ele, unul din axe — denumit axul principal — fiind mai lung sau mai scurt. Secțiunea dreaptă este un pătrat.

Sistemul ortorombic este caracterizat prin trei axe perpendiculare între ele, însă inegale ca lungime, secțiunea dreaptă fiind un romb.

Scanned with OKEN Scanner

Sistemul monoclinic sau clinorombic este caracterizat prin trei axe, două fiind perpendiculare între ele, iar al treilea fiind înclinat pe planul celorlalte două, secțiunea paralelă cu baza fiind un romb.

Sistemul triclinic este caracterizat prin faptul că toate cele trei axe formează unghiuri ascuțite sau obtuze și sînt neegale între ele, iar secțiunea este un patrulater ale cărui diagonale se întretaie în unghiuri diferite de 90°.

Proprietățile cristalelor. În ceea ce privește proprietățile fizice ale cristalelor, acestea prezintă diferențe, după direcția în care se cercetează aceste proprietăți. Cristalele au aceleași proprietăți fizice după direcții paralele; proprietățile sînt însă diferite după direcții diferite. Astfel, dilatarea, conductibilitatea termică, proprietățile optice, duritatea, elasticitatea etc. cristalelor diferă după direcția considerată. Spunem că cristalele sînt *anizotrope*, înțelegînd prin aceasta substanțele care nu au aceleași proprietăți fizice în toate direcțiile.

Dimpotrivă, substanțele amorfe sînt *izotrope*, adică ele prezintă aceleași proprietăți fizice în toate direcțiile, datorită faptului că ele nu au rețea cristalină.

În ceea ce privește proprietățile optice ale cristalelor, unele sisteme cristaline sînt monorefringente sau optic izotrope, iar altele sînt birefringente sau optic anizotrope.

Cristalele care cristalizează în sistemul cubic sînt *monorefringente* sau optic izotrope. Dacă o rază de lumină pătrunde într-un astfel de cristal — de altfel ca și în corpurile amorfe — ea se va refracta după legile obișnuite ale refracției. Dacă însă avem de-a face cu corpuri cristalizate în sistemul hexagonal sau tetragonal, raza este descompusă în două, fiecare rază refractîndu-se diferit, una — raza ordinară — după legile ordinare ale refracției, iar cealaltă — raza extraordinară — după alte legi; de aici vine proprietatea unor cristale de a da imaginea dublă a obiectelor ele fiind *birefringente*. Acesta este cazul spatului de Islanda ($CaCO_3$).

Cînd raza de lumină pătrunde în cristal în direcția axului principal ea nu suferă o dublă refracție, de unde și denumirea acestor cristale de optic uniaxe.

Sistemele ortorombic, monoclinic și triclinic sînt birefringente, amîndouă razele refractate fiind extraordinare. Ele sînt optic biaxe, întrucît nu suferă dubla refracție după două direcții.

Una și aceeași substanță se poate prezenta în mai multe forme cristaline diferite. Astfel de substanțe care au aceeași constituție chimică, dar care pot avea două sau mai multe forme cristaline, se numesc substanțe polimorfe, fenomenul denumindu-se *polimorfism*. Așa este cazul carbonatului de calciu care se poate prezenta într-o formă hexagonală (calcitul) sau ortorombică (aragonitul).

Fenomenul de polimorfism îl prezintă de asemenea unele elemente ca de exemplu carbonul, care poate cristaliza și în sistemul cubic (diamantul) și în sistemul hexagonal (grafitul); de asemenea sulful cristalizează și în sistemul monoclinic și în cel ortorombic; fosforul alb în sistemul cubic, iar fosforul roșu în sistemul hexagonal. Polimorfismul în cazul elementelor poartă numele de *alotropie*. Alotropie mai prezintă borul, argintul, seleniul, oxigenul etc.

Scanned with OKEN Scanner

Sînt însă și foarte numeroase cazuri cînd două sau mai multe substanțe diferite au aceeași formă cristalină. Astfel de substanțe diferite ca natură chimică, care au aceeași formă cristalină, se numesc substanțe izomorfe, fenomenul fiind denumit *izomorfism*.

Astfel, $CaCO_3$ (calcitul), $MgCO_3$ (magnezitul) și $FeCO_3$ (sideritul) cristalizează în sistemul hexagonal; alaunii (sulfații dubli de aluminiu, de fier sau de crom cu metalele alcaline) sînt corpuri izomorfe între ele.

Corpurile izomorfe pot cristaliza împreună, formînd același individ cristalografic cînd se găsesc în aceeași soluție sau cînd cristalizează dintr-un amestec topit al acestora.

Altă proprietate a cristalelor este *clivajul*. Prin clivaj înțelegem desfacerea cristalelor după anumite planuri, atunci cînd ele sînt lovite cu un corp ascuțit. Sulfura de zinc poate fi cu ușurință clivată după cele șase fețe ale cubului, ea cristalizînd în sistemul cubic. La fel pot fi clivate cu ușurință diamantul, mica, gipsul, calcitul etc., proprietate pe care se bazează obținerea de pietre prețioase, de calitate superioară în cazul diamantului, sau de foițe de mică, utilizate ca material izolant etc.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL III

TEORIA ATOMICĂ ŞI MOLECULARĂ

LEGILE COMBINAŢIILOR CHIMICE

În natură, fenomenele nu se petrec haotic, la întîmplare. Toate transformările chimice — descompunerile, combinările, reacţiile de substituţie etc, — sînt stăpînite de aşa-numitele legi ale combinaţiilor chimice.

1. LEGEA CONSERVĂRII MASEI

Această lege este un caz particular al legii conservării materiei, care se enunţă astfel : în natură, nimic nu se pierde, nimic nu se cîştigă, ci totul se transformă.

Ideea că orice fel de transformare ar suferi materia ea nu poate să dispară sau să apară din nimic o găsim din antichitate, dar această idee nu a fost rezultatul unor cercetări, ci al unor speculaţii lipsite de o bază ştiinţifică.

Să luăm cîteva exemple pentru a putea explica şi demonstra această lege. Încălzind în aer o lamă de aramă lucioasă, ea se acoperă cu o pulbere neagră. Arama arde şi dă naştere unei cenuşi de aramă (oxidului de cupru). La fel se întîmplă dacă ardem magneziu, fier etc. în aer. Prin arderea acestor corpuri constatăm că oxizii respectivi obţinuţi sînt mai grei decît corpurile de la care au provenit. Deci, prin arderea acestor metale, acestea au cîştigat ceva în greutate şi nu au pierdut, după cum spunea ipoteza flogisticului.

Să efectuăm aceleaşi experienţe, făcînd însă arderile într-o eprubetă prevăzută cu un dispozitiv de contact sau de întrerupere a legăturii aerului din interiorul eprubetei cu aerul atmosferic. Punînd în interiorul eprubetei o sîrmă de magneziu de exemplu şi întrerupînd contactul cu aerul atmosferic, să cîntărim eprubeta noastră la o balanţă sensibilă. Să dăm apoi foc magneziului din interior. După ce magneziul a ars, lăsăm eprubeta să se răcească şi apoi cîntărim din nou. Se constată în acest caz că greutatea eprubetei rămîne aceeaşi. Totuşi, un fenomen chimic a avut loc ; magneziul din interiorul eprubetei şi-a schimbat aspectul, iar oxigenul din interiorul eprubetei s-a împuţinat. Într-adevăr, dacă introducem eprubeta noastră,

Scanned with OKEN Scanner

în apă și deschidem pensa, care închidea intrarea aerului în eprubetă se observă că o cantitate de apă este absorbită în tub, deci în eprubetă s-a făcut un gol; o parte din aer s-a consumat.

Experiența noastră ne arată în același timp că metalele ard la fel ca și lemnele și cărbunii, că prin ardere în aer liber metalele devin mai grele, iar prin arderea lor în aer închis, avem de-a face cu un sistem care nu-și schimbă greutatea.

Din experiențele de mai sus rezultă următoarele concluzii:

— Arderea metalului în aer constituie un fenomen chimic, la care iau parte și metalul și aerul.

— Metalul ars cîntărește mai mult decît cel nears, deoarece prin ardere i s-a adăugat ceva din aer.

Avem deci aici o combinație chimică și nicidecum o descompunere, cum spunea ipoteza flogisticului.

— Faptul că greutatea totală a eprubetei închise nu se schimbă. se datorește metalului încălzit care își mărește greutatea exact cu cît se micșorează greutatea aerului din eprubetă. Deci, greutatea metalului ars este egală cu greutatea corpurilor care au intrat în reacție, care s-au combinat (metalul și aerul).

Ce i-a făcut pe oamenii din epoca flogisticului să creadă că cenușa metalelor este mai ușoară ca metalul? Ei au plecat de la faptul că cenușa provenită din arderea lemnelor cîntărește mult mai puțin decît acestea din urmă, înainte de a fi introduse în sobă. S-ar părea că lemnele prin ardere se pierd în mare parte; aceasta este numai aparent. În realitate, lemnele prin ardere dau naștere în cea mai mare parte unui corp gazos — bioxidul de carbon — incolor, care se răspîndește în aer. Acesta este format din cărbunele din lemn și oxigenul din aer și dacă l-am prinde și l-am cîntări, am vedea că greutatea bioxidului de carbon obținută este egală cu cantitatea de cărbune conținută în lemn, plus cantitatea de oxigen din aer, cu care s-a combinat cărbunele prin ardere.

Să facem o altă experiență.

Să luăm acum o cantitate dintr-o soluție de azotat de argint și să o introducem în brațul *A* al aparatului lui Landolt (fig. 2), iar în brațul *B* să introducem o soluție de sare de bucătărie. Să cîntărim vasul nostru la o balanță sensibilă. Răsturnăm apoi vasul, astfel încît cele două soluții să se amestece. Are loc o reacție chimică, obținîndu-se clorură de argint și azotat de sodiu. În același timp vasul se încălzește. Lăsăm apoi vasul să se răcească și îl cîntărim din nou. Vom constata că greutatea vasului, cu toate că în el a avut loc o reacție chimică, a rămas aceeași.

În concluzie, experiențele de mai sus ne arată că greutatea corpurilor care se transformă este aceeași înainte și după transformarea chimică sau că greutatea corpurilor rezultate

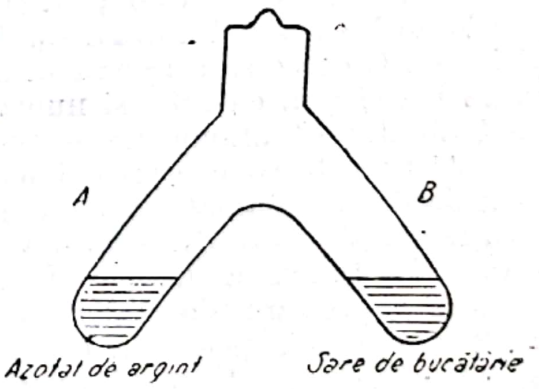


Fig. 2 — Aparatul lui Landolt

dintr-o reacție chimică este egală cu greutatea corpurilor ce intră în reacție, sau în cazul cînd un sistem de corpuri trece în alt sistem, greutatea totală rămîne aceeași, sau cînd materia se transformă, masa rămîne aceeași sau în sfîrșit, *în natură nimic nu se pierde, nimic nu se creează, totul se transformă.*

Aceste fapte au astfel un caracter de lege. Ele au dus la legea fundamentală a chimiei denumită legea conservării masei corpurilor. Ea motivează în mod științific necesitatea analizei cantitative și prin aceasta a dat posibilitatea de a se stabili în mod precis compoziția chimică a substanțelor.

Legea conservării masei corpurilor are la bază ideile învățatului rus M. Lomonosov și cercetările învățatului francez A. Lavoisier, care a descoperit că gazul din aer, care produce arderea corpurilor, este oxigenul.

Datorită descoperirilor lui Lavoisier s-a dovedit că fenomenul arderii în aer nu este un fenomen de descompunere, ce se produce prin eliminarea flogisticului, ci dimpotrivă, este un fenomen de combinare a substanței cu oxigenul din aer.

Acest misterios și inperceptibil flogistic s-a arătat prin aceasta o concepție inutilă, ce a trebuit să fie scoasă din chimie. În același timp s-au răsturnat și toate noțiunile de bază din acea epocă; ceea ce înainte era socotit drept element (oxidul) s-a dovedit a fi o substanță compusă și dimpotrivă, ceea ce era socotit după părerile vechi substanță compusă (metalul) s-a dovedit a fi element. Răsturnîndu-se astfel ipoteza flogisticului, se pun bazele chimiei moderne.

Așa cum vom vedea mai departe, legea conservării masei corpurilor a dat posibilitatea stabilirii legilor proporțiilor chimice și prin aceasta a permis stabilirea structurii discontinue a materiei.

Niciodată legea conservării masei corpurilor în reacțiile chimice nu a fost găsită falsă. Numeroase verificări făcute de diferiți cercetători (ca de exemplu Landolt, care a făcut numeroase experiențe cu aparatul arătat în figura 2), au arătat că greutatea unui sistem este aceeași înainte și după reacție. Se admite din această cauză că legea este exactă; totuși ea nu este absolută, căci fizica modernă arată că „masa unui corp este o cantitate variabilă". Într-adevăr, un corp oarecare are la 100° masă mai mare decît la 0°; un corp ce pierde căldură (ce reacționează), pierde deci o parte din masa sa. *Masa deci se poate transforma în energie și invers.* Ceea ce se conservă în mod riguros (într-un sistem închis) este suma masei și a energiei și numai despre acest lucru se poate spune în mod absolut că „nimic nu se pierde, nimic nu se creează".

Totuși, legea conservării masei corpurilor poate fi considerată ca exactă, deoarece relația care domină schimbul dintre masă și energie este astfel alcătuită, încît la o variație enormă de energie corespunde o variație infimă a masei. Astfel, într-o reacție ce se petrece cu o mare dezvoltare de căldură, cum ar fi combinarea a 16 g oxigen cu 2 g hidrogen, pentru a da 18 g apă, pierderea de greutate nu este decît de circa $\frac{1}{300\,000}$ din 1 mg, cantitate ce nu este accesibilă măsu-

rătorilor noastre actuale. Exactitatea legii conservării masei fiind superioară aproximației procedeelor noastre actuale de măsură, ea se poate considera ca exactă și constituie baza întregii chimii, căreia i-a dat un caracter cantitativ.

2. LEGEA PROPORȚIILOR DEFINITE ÎN GREUTATE (L. J. Proust, 1805)

Sulful și fierul reacționează dînd naștere unui corp nou, sulfura de fier. Corpul nou, astfel format, poate fi supus analizei. Prin analiza calitativă stabilim natura elementelor din care este formată sulfura de fier și găsim că ea este formată din fier și sulf. Analiza cantitativă ne arată însă că în sulfura de fier, sulful și fierul se găsesc într-o anumită proporție și anume: pentru 7 părți fier se găsesc 4 părți sulf. Deci, cînd se unesc aceste două elemente, unirea lor trebuie să se facă conform ecuației:

7 părți fier + 4 părți sulf = 11 părți sulfură de fier.

Dacă vrem să facem sinteza sulfurii de fier și luăm alte cantități decît acestea, constatăm următoarele.

a) Dacă luăm 8 părți fier și 4 părți sulf, se formează tot 11 părți sulfură de fier, dar rămîne 1 parte fier necombinată.

b) Dacă luăm 7 părți fier și 5 părți sulf, se formează tot 11 părți sulfură de fier și rămîne necombinată 1 parte sulf.

Deci, pentru a obține sulfura feroasă, fierul se combină cu sulful totdeauna numai în aceeași proporție de 7 : 4.

Cînd sulful și fierul reacționează, combinarea are loc deci în anumite proporții. Analiza cantitativă ne arată care sînt proporțiile în care se unesc diferitele elemente, pentru a forma un corp compus. Sinteza chimică ne confirmă acest lucru.

La fel se întîmplă cu apa, care însă se obține din hidrogen și oxigen combinate în proporție de 2 părți hidrogen pentru 16 părți oxigen, adică:

2 părți hidrogen + 16 părți oxigen = 18 părți apă.

Totdeauna cînd voim să facem sinteza apei, trebuie să respectăm acest raport de 2 : 16 sau 1 : 8 (sau 2 volume hidrogen pentru un volum oxigen), tot așa cînd voim să obținem sulfura feroasă, trebuie să respectăm raportul de 7 : 4.

Pentru a forma sulfura feroasă, apa sau orice alt corp compus, avem nevoie totdeauna de aceleași elemente luate în aceleași proporții. Fiecare corp compus se obține prin combinarea numai în anumite *proporții definite* a elementelor componente. Același corp compus conține totdeauna elementele combinate în aceleași proporții.

Aceste fapte au dus la legea proporțiilor definite, pe care o putem enunța astfel: „spre a forma un anumit corp compus, corpurile simple (elementele) se combină într-o anumită proporție de greutate, totdeauna aceeași (constantă) pentru corpul compus respectiv".

Legea proporţiilor definite se mai numeşte şi *legea permanenţei compoziţiei*, deoarece ea ne arată că compoziţia unui anumit corp este aceeaşi (indiferent de felul cum se formează corpul), adică părţile componente sînt aceleaşi şi se află combinate în aceleaşi proporţii definite. Cînd prin două metode diferite ajungem la aceeaşi substanţă, compoziţia substanţei este aceeaşi.

Legea proporţiilor definite, care ni se pare astăzi atît de clară şi de evidentă, a fost combătută de C. L. Berthollet. El susţinea că, compoziţia corpurilor variază după modul de preparare şi deci şi compoziţia corpului obţinut variază după cantităţile corpurilor ce reacţionează sau după temperatură. Concluzia lui C. L. Berthollet era greşită în ceea ce priveşte compoziţia corpului compus, cantitatea substanţelor ce reacţionează, temperatura etc. neinfluenţînd de fapt decît cantitatea substanţei obţinute.

Legea proporţiilor definite a lui L. J. Proust a avut drept urmare crearea analizei chimice cantitative, care se ocupă cu stabilirea raportului de combinare a elementelor în diferite substanţe, adică cu stabilirea compoziţiei chimice.

Teoria echivalenţilor. Să vedem acum care este compoziţia chimică a mai multor substanţe, care iau naştere din combinarea hidrogenului cu alte elemente. Analiza chimică cantitativă ne arată că :

100	părţi	apă	conţin	11,12	părţi	hidrogen şi 88,88 părţi	oxigen
100	,,	acid clorhidric	,,	2,74	,,	hidrogen şi 97,26 ,,	clor
100	,,	hidrogen sulfurat	,,	6,00	,,	hidrogen şi 94,00 ,,	sulf
100	,,	metan	,,	25,00	,,	hidrogen şi 75,00 ,,	carbon

Am luat deci un şir de substanţe, care au toate un element comun — hidrogenul — care s-a combinat cu alte elemente diferite, în proporţii diferite şi anume : cu sulful, carbonul, oxigenul şi clorul, dînd naştere la cele patru substanţe diferite de mai sus : apa, acidul clorhidric, hidrogenul sulfurat şi metanul.

Raportul acesta în care se combină diferitele elemente în 100 g substanţă poartă numele de *compoziţie centezimală*.

Să raportăm aceste cantităţi de sulf, clor, oxigen şi carbon la 1 parte hidrogen ; să vedem adică cît sulf, oxigen, carbon şi clor se combină cu 1 parte hidrogen. Pentru aceasta ne servim de regula de trei simple, raţionînd în cazul apei astfel :

dacă 11,12 părţi hidrogen se combină cu 88,88 părţi oxigen
1 parte ,, ,, ,, ,, x ,, ,,

de unde

$$x = \frac{88{,}88}{11{,}12} = \frac{8}{1},$$

adică în apă, pentru 1 parte hidrogen, avem 8 părţi oxigen.
La fel raţionăm pentru acidul clorhidric :

dacă la 2,74 părţi hidrogen avem 97,26 părţi clor
la 1 parte hidrogen avem x părţi clor

de unde

$$x = \frac{97,26}{2,74} = 35,5,$$

adică în acidul clorhidric, pentru 1 parte hidrogen avem 35,5 părți clor.

Raționînd la fel și pentru celelalte substanțe, vom găsi că 1 parte hidrogen se unește cu 8 părți oxigen, spre a da 9 părți apă;

1	parte	hidrogen	se unește	cu	35,5	părți	clor spre a da 36,5 părți acid clorhidric;
1	„	„	„	„	16	„	sulf spre a da 17 părți hidrogen sulfurat:
1	„	„	„	„	3	„	carbon spre a da 4 părți metan;
1	„	„	„	„	4,67	„	azot spre a da 5,67 părți amoniac

Numerele de la mijloc ne arată cîte părți oxigen, clor, sulf, carbon, azot se combină cu 1 parte hidrogen; dar ele ne arată în același timp și proporția în care se combină, între ele, elementele oxigen, clor, sulf, carbon etc. Într-adevăr, de exemplu, 8 părți oxigen se combină cu 35,5 părți clor spre a ne da 43,5 părți oxid de clor; sau 35,5 părți clor se combină cu 3 părți carbon spre a da 38,5 părți tetraclorură de carbon etc.

Analiza ne arată că acestea sînt proporțiile în care se unesc diferitele elemente între ele. Numerele 8, 35, 5, 16, 3 etc., care exprimă deci proporția în care două elemente se combină între ele pentru a forma o substanță, se numesc *numere proporționale* sau *echivalente*.

Se numește deci *echivalentul chimic* al unui element cantitatea din acel element ce se combină cu o parte din hidrogen (în greutate), sau care o poate înlocui într-un compus.

Deoarece multe elemente nu se pot combina cu hidrogenul, dar se combină cu oxigenul, se poate numi de asemenea echivalentul unui element cantitatea din acel element ce se poate combina cu 8 părți oxigen (în greutate).

În cele mai multe cazuri, echivalentul chimic al unui element nu se poate afla direct, căci puține elemente se combină direct cu hidrogenul. Din această cauză, pentru stabilirea echivalentului unui asemenea element, se caută o combinație între elementul al cărui echivalent îl căutăm și un alt element al cărui echivalent a putut fi determinat direct.

Care este echivalentul cuprului dacă cunoaștem pe cel al argintului?

Știind că echivalentul argintului este 108, căutăm o combinație a argintului și alta a cuprului cu un același element, de exemplu cu clorul. Analizînd aceste combinații, găsim că:

100	părți	clorură	de cupru	conțin	47,25	părți	cupru și 52,75 părți clor
100	„	„	„	argint	„ 75,26	„	argint și 24,74 părți clor

Stabilim mai întîi, cu ajutorul argintului, echivalentul clorului:

dacă	la	75,26	părți	argint	corespund	24,75	părți	clor
	la	108	„	„	„	„ x	„	„

de unde

$$x = \frac{24,75 \times 108}{75,26} = 35,45.$$

Cunoscînd astfel echivalentul clorului, îl stabilim apoi pe acela al cuprului :

dacă la 52,75 părți clor corespund 47,27 părți cupru
la 35,45 „ „ „ x „ „

de unde

$$x = \frac{47,27 \times 35,45}{52,75} = 31,8.$$

Echivalentul cuprului este deci 31,8.

Astfel de calcule ce permit stabilirea echivalentului chimic al unui element se numesc calcule *stoichiometrice*.

Iată echivalentul chimic al cîtorva elemente mai însemnate (luate în raport cu oxigenul socotit egal cu 8) :

hidrogen = 1,008	azot = 4,667	clor = 35,457	magneziu = 12,16
oxigen = 8,000	cupru = 31,785	iod = 126,932	potasiu = 39,10
carbon = 3,000	calciu = 20,35	fier = 27,92	sulf = 16,06

Echivalenții chimici apar deci ca o consecință a legii proporțiilor definite. Experiența ne arată că în reacțiile chimice de substituție, un echivalent dintr-un corp scoate din combinații exact un echivalent din alt corp ; astfel, de exemplu, dacă introducem un cui de fier într-o soluție de piatră vînătă (sulfat de cupru), are loc, după cum știm, o reacție de substituție și anume : fierul ia locul cuprului, iar cuprul iese afară din combinația sa ; are loc deci următoarea reacție :

sulfat de cupru + fier = sulfat de fier + cupru

Acest lucru se constată prin faptul că cuiul de fier cenușiu se acoperă cu un strat arămiu de cupru, iar soluția care era albastră, din cauza sulfatului de cupru, se transformă în verde, din cauza sulfatului de fier ce se formează.

Dacă noi cîntărim cu ajutorul balanței ca să vedem cît fier a luat locul cuprului din sulfatul de cupru, se constată că 27,9 g fier (adică tocmai un echivalent de fier) înlocuiesc 31,8 g cupru (adică tocmai un echivalent de cupru).

Deci, elementele se înlocuiesc în diferite reacții chimice prin echivalenții lor și nu prin cantități egale : 10 g fier nu înlocuiesc 10 g cupru, ci un echivalent de fier înlocuiește un echivalent de cupru. Putem deci exprima reacția de substituție de mai sus în felul următor :

sulfat de cupru + 27,9 g fier = sulfat de fier + 31,8 g cupru

Acest fapt ne face să credem că greutățile echivalente ar putea reprezenta greutățile unor indivizi, ale unor particule de materie, care în reacțiile chimice se înlocuiesc unele pe altele. Acești indivizi sînt atomii.

Legea proporțiilor definite și consecințele ei (teoria echivalenților) ne permite deci să întrevedem existența atomilor, adică ne duce la ideea

că materia are o anumită alcătuire sau structură, că ar fi formată din particule proprii pentru fiecare element. Așa cum sămînța diferitelor cereale este reprezentată de un bob de o anumită greutate, avînd specificul ei pentru fiecare soi, poate că și elementele chimice sînt formate din particule sau indivizi, avînd greutăți diferite, iar ceea ce noi măsurăm în diferitele experiențe este poate greutatea acelor indivizi :

27,9 ar fi greutatea particulei de fier
31,8 „ „ „ „ „ cupru
1 „ „ „ „ „ hidrogen etc.

Vom vedea mai tîrziu dacă faptele se prezintă tocmai așa, sau dacă nu sînt mai complicate.

Legea proporțiilor definite în volum sau legea lui Gay-Lussac. Experiențele au arătat că în aceleași condiții de presiune și temperatură :

1 volum hidrogen se combină cu 1 volum clor pentru a da 2 volume de acid clorhidric
2 volume hidrogen se combină cu 1 volum oxigen pentru a da 2 volume de apă
3 volume hidrogen se combină cu 1 volum azot pentru a da 2 volume de amoniac
1 volum oxid de carbon se combină cu 1 volum de clor pentru a da 1 volum de fosgen

Așa dar, cînd două elemente sau substanțe, în stare gazoasă, se combină, combinația se face nu numai în proporții definite în greutate, dar și în proporții definite și simple în volum. Mai mult, dacă produsul combinației este tot un gaz, volumul acestuia este într-un raport definit și simplu ca acela al gazelor componente (în aceleași condiții de temperatură și presiune).

3. LEGEA PROPORȚIILOR MULTIPLE SAU LEGEA LUI DALTON

Experiența ne arată că fierul dă cu sulful trei combinații diferite și anume : sulfura feroasă, sulfura ferică și bisulfura de fier (pirita). După cum se constată la analiza chimică, raportul de combinare în greutate al celor două elemente este diferit în aceste substanțe și anume :

	sulfura feroasă	sulfura ferică	bisulfura de fier
raportul fier : sulf	7 : 4	7 : 6	7 : 8

Rezultă deci că două sau mai multe elemente se pot combina între ele în mai multe raporturi, pentru a forma mai mulți compuși.

Această constatare nu contrazice legea proporțiilor definite, căci dacă două sau mai multe elemente se pot combina între ele în mai multe raporturi, în schimb însă se formează mai mulți compuși, cu proprietăți fizice și chimice deosebite. În aceste condiții, fiecărui nou raport de combinare îi corespunde un nou compus și numai unul singur.

Pînă acum noi am văzut că apa, de exemplu, este diferită de acidul clorhidric, de pirită sau de alte substanțe, pentru că ea este formată din

alte elemente. În cazul nostru de mai sus şi anume în cazul piritei, sulfurii ferice şi sulfurii feroase, se constată deci că pot exista substanţe diferite, formate din aceleaşi elemente. Deci, fierul poate forma cu sulful mai mulţi compuşi, în care o aceeaşi cantitate de fier este combinată cu diferite cantităţi de sulf. Observăm însă că între cantităţile de sulf există un raport simplu, reprezentînd raportul unor numere întregi 7 : 6, 7 : 4 etc. Deci, în pirită, cantitatea de sulf care se combină cu aceeaşi cantitate de fier este de două ori mai mare ca în sulfura feroasă, iar în sulfura ferică, este 7 : 6.

Tot astfel cunoaştem în chimie, în afară de apă, încă o combinaţie a hidrogenului cu oxigenul şi anume apa oxigenată. Analiza cantitativă a arătat că apa oxigenată se deosebeşte de apă, prin proporţia hidrogenului faţă de oxigen şi anume :

în apă, pentru 2 părţi hidrogen avem 16 părţi oxigen
în apa oxigenată 2 „ „ „ 32 „ „

În apa oxigenată, cantitatea de oxigen care se combină cu o aceeaşi cantitate de hidrogen este de două ori mai mare ca în apă.

Astfel de cazuri sînt numeroase printre combinaţiile chimice. Azotul formează de pildă cu oxigenul cinci combinaţii diferite, a căror compoziţie centezimală este dată în tabelul 1.

Tabelul 1

Compoziţia oxizilor de azot

	Azot	Oxigen	Total
Protoxid de azot	63,6	36,4	100,00
Oxid de azot	46,6	53,4	100,00
Anhidridă azotoasă	36,8	63,2	100,00
Bioxid de azot	30,4	69,3	100,00
Anhidridă azotică	25,9	74,1	100,00

O primă observaţie ce se desprinde din aceste date ale experienţei este că proprietăţile unui corp compus nu depind numai de natura componenţilor săi, ci şi de proporţiile în care aceşti componenţi se găsesc combinaţi. Aceleaşi elemente luate în proporţii diferite dau naştere prin combinare unor compuşi diferiţi. De asemenea, după cum vom vedea mai tîrziu, aceste proprietăţi mai depind şi de modul în care diferitele elemente se găsesc grupate în compusul respectiv.

Raportînd datele analitice de mai sus la unul din elemente şi anume la 100 părţi azot vom găsi :

în protoxidul de azot . . . . . 53,14 părţi oxigen
în oxidul de azot . . . . . 106,28 părţi oxigen (53,14 × 2)
în anhidrida azotoasă . . . . . 159,42 părţi oxigen (53,14 × 3)
în bioxidul de azot . . . . . 212,56 părţi oxigen (53,14 × 4)
în anhidrida azotică . . . . . 265,70 părţi oxigen (53,14 × 5)

Scanned with OKEN Scanner

Dacă în loc de a raporta datele analitice ca mai sus, le raportăm la o cantitate de azot reprezentată printr-un număr întreg, care să fie în legătură cu echivalentul chimic al azotului și anume la o cantitate de 14 părți azot (numărul 14 fiind cel mai mic multiplu întreg al echivalentului azotului) (4,667 × 3 = 14), vom avea :

în protoxidul de azot la 14 părți azot . . . . . 8 părți oxigen (8 × 1)
în bioxidul de azot la 14 părți azot . . . . . .16 părți oxigen (8 × 2)
în anhidrida azotoasă la 14 părți azot . . . . . .24 părți oxigen (8 × 3)
în tetraoxidul de azot la 14 părți azot . . . . . .32 părți oxigen (8 × 4)
în anhidrida azotică la 14 părți azot . . . . . .40 părți oxigen (8 × 5)

Deci, raportul de combinare dintre azot și oxigen este un raport simplu, reprezentat prin șirul numerelor întregi 1, 2, 3, 4, 5 etc.

Acest fapt este general, iar Dalton l-a exprimat sub formă de lege în felul următor :

„Două sau mai multe elemente se pot combina între ele pentru a forma mai mulți compuși.

Între diferitele cantități dintr-un element care se combină cu aceeași cantitate din celălalt element există un raport simplu, reprezentat prin șirul numerelor întregi 1, 2, 3, 4, 5 etc.“.

TEORIA ATOMICĂ

Căutînd o explicație a legii proporțiilor multiple, J. Dalton (1803) reînvie ideile filozofilor elini, după care materia trebuie să fie alcătuită în mod discontinuu. Într-adevăr, dacă materia ar fi continuă, combinațiile chimice ar trebui să se facă în orice raporturi, care ar putea varia în mod continuu.

Faptul însă că raporturile de combinare sînt simple, definite și discontinue, l-a condus pe Dalton la ideea unei structuri discontinue a materiei, punînd astfel bazele teoriei atomice de astăzi, care completată ulterior, se poate rezuma în felul următor.

Diferitele elemente — se pot diviza numai pînă la o anumită limită ; cea mai mică parte din substanță, ce nu se mai poate fărîmița mai departe, o numim *atom*[1].

Se cunosc atîtea feluri de atomi cîte elemente există, fiecărui element corespunzîndu-i un atom propriu, ce are o masă proprie, o greutate a sa caracteristică, numită greutate atomică și proprietăți de asemenea caracteristice [2].

Atomii aceluiași element au proprietăți chimice identice, iar elementele diferite au proprietăți chimice diferite.

---

[1] Atomos în limba elenă înseamnă indivizibil.

[2] Majoritatea atomilor au în medie un diametru de aproximativ $\frac{1}{10000000}$ dintr-un milimetru.

Prin unirea atomilor de acelaşi tip se formează corpul simplu, care este prin urmare forma de existenţă a elementului în stare liberă.

Unirea atomilor de tip diferit dă un corp compus, care este deci forma de existenţă a combinaţiei chimice.

Cu ajutorul anumitor operaţii, fiecare substanţă compusă poate fi desfăcută în elementele ei componente.

În lumina teoriei atomice, legile combinaţiilor chimice capătă o explicaţie clară.

Explicarea legii conservării masei. Atomii ce intră într-o combinaţie chimică îşi conservă fiecare masa lor şi se însumează prin juxtapunere, formînd un sistem nou, care mai tîrziu a fost numit de Avogadro *moleculă*. Pentru Dalton, atît atomul cît şi molecula unei substanţe erau considerate tot atom.

Masa unui corp compus (a unei molecule) este egală deci cu suma maselor componenţilor (atomilor) săi.

Explicarea legii proporţii'or definite în greutate. Cînd două sau mai multe elemente, cu mase atomice bine definite, se combină între ele, raportul de combinare este reprezentat de însuşi raportul maselor atomilor ce intră în reacţie.

Aceste mase, atomice fiind definite, raportul de combinare trebuie să fie şi el definit.

De exemplu :

1 parte hidrogen se combină cu 35,45 părţi clor
sau 1 atom „ „ „ „ 1 atom clor

Cînd am studiat echivalenţii chimici am văzut că anumite elemente se pot înlocui într-un compus prin altele, în aşa fel încît această înlocuire se face în cantităţi caracteristice fiecărui element, cantităţi pe care le-am numit echivalenţi chimici. Astfel, 1 g hidrogen, ce se combină cu 35,45 g clor, spre a forma acidul clorhidric, poate fi înlocuit cu 23 g sodiu, cu formare de clorură de sodiu. Cantităţile de 1 g hidrogen, 35,45 g clor, 23 g sodiu etc. sînt deci echivalente din punct de vedere chimic. În lumina teoriei atomice spunem în acest caz că atomul unui element a fost substituit într-o combinaţie de atomul sau atomii altui element, cu mase atomice diferite. Există deci o legătură directă între masa atomică a unui element şi echivalentul său.

Explicarea legii proporţiilor multiple. Cînd două sau mai multe elemente se combină între ele, pentru a forma mai mulţi compuşi, astfel încît între diferitele cantităţi dintr-un element, ce se combină cu aceeaşi cantitate din celălalt element, există un raport simplu, reprezentat prin şirul numerelor întregi, aceasta înseamnă că două sau mai multe feluri de atomi se unesc între ei în aşa fel, încît numărul atomilor dintr-un element ce se combină cu atomul altui element este un număr întreg.

Lucrul acesta este evident, pentru că nu se pot uni între ele fracţiuni de atomi, atomul fiind cea mai mică particulă a materiei ce poate intra în reacţie.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 2

Numărul atomilor de azot și oxigen în diverse substanțe

Substanța	N	O
Protoxid de azot	2	1
Monoxid de azot	1	1
Anhidridă azotoasă	2	3
Bioxid de azot	1	2
Anhidridă azotică	2	5

Realitatea atomică. Materia este constituită așadar din atomi, care se pot asocia spre a forma moleculele. Atomii și moleculele nu au fost văzuți direct, cu toate acestea moleculele și atomii există. Avem dovezi sigure de existența atomilor. Astfel, se pot obține cu ajutorul razelor Röntgen anumite fotografii, *fotograme Röntgen*, care arată poziția atomilor în cristalele substanțelor solide.

Simbolul elementelor. Atomul fiecărui element este reprezentat astăzi prin litera inițială a numelui său latin; pentru elementele al căror nume începe cu aceeași literă, se aleg primele două, sau prima și a treia literă etc. (după propunerea lui Dalton).

Argon	= Ar	Carbon	= C	Nitrogen	= N	Mercur (hidrargir)	= Hg
Aluminiu	= Al	Clor	= Cl	Natriu	= Na	Hidrogen	= H
Argint	= Ag	Cupru	= Cu	Nichel	= Ni	Heliu	= He

Metoda simplistă a determinării greutății atomice. Dacă determinăm echivalentul chimic al diferitelor elemente obținem o serie de numere echivalente sau proporționale, care după teoria atomică exprimă raportul între masele sau suma maselor atomice ale elementelor ce se combină.

Am putea crede astfel că determinînd echivalentul chimic al unui element, determinăm însăși greutatea atomică a elementului în raport cu hidrogenul; astfel, știind că apa este formată din 8 părți în greutate oxigen și 1 parte hidrogen, am fi ispitiți să credem că greutatea atomică a oxigenului este 8. Acest lucru ar fi valabil numai pentru cazul cînd molecula de apă ar fi formată dintr-un atom de hidrogen pentru unul de oxigen.

Dar dacă molecula de apă va fi formată din doi atomi de hidrogen și unul de oxigen, greutatea atomică a acestuia din urmă va fi dublul echivalentului său chimic, adică 16, pentru că doi atomi de hidrogen reprezintă doi echivalenți.

Deci, determinînd echivalentul chimic al unui element nu putem spune că am determinat greutatea atomică a acelui element, căci nu știm dacă un atom din acel element se combină sau s-ar putea combina numai cu un atom de hidrogen sau cu mai mulți; am determinat însă o valoare care este sau însăși greutatea atomică a elementului, sau un divizor al ei. Cum vom vedea mai tîrziu, echivalentul clorului — 35,45 — este însăși greutatea sa atomică; aceea a oxigenului — care este 8 — trebuie multiplicată însă cu 2, pentru a da greutatea atomică; aceea a azotului — 4,667 —

trebuie multiplicată cu 3 pentru a da greutatea atomică; aceea a carbonului — care este 3 — trebuie multiplicată cu 4 pentru a da greutatea atomică etc.

Tabelul 3

Elementul	clor	oxigen	azot	carbon
Echivalentul	35,45	8	4,667	3
Greutatea atomică	35,45	16	14	12

Problema cunoașterii greutății atomice a unui element este o problemă ceva mai complicată, fiind legată de o noțiune nouă, aceea de moleculă, a cărei apariție are loc după teoria atomică.

TEORIA MOLECULARĂ

LEGEA LUI AVOGADRO SAU LEGEA VOLUMELOR MOLECULARE

Avogadro și mai tîrziu Ampère au observat că din studiul proprietăților gazelor trebuie trase cîteva concluzii și anume:

— gazele sînt compresibile și dilatabile, ele fiind constituite deci din particule materiale, separate între ele prin spații de dimensiuni variabile;

— gazele au același coeficient de compresibilitate (după Boyle-Mariotte);

— gazele au același coeficient de dilatare (după Gay-Lussac).

Comportîndu-se la fel față de variații identice de presiune și temperatură, Avogadro și Ampère au ajuns la concluzia că gazele trebuie să fie constituite la fel, adică din centre materiale egal distanțate între ele, indiferent de natura gazului; aceste centre materiale Avogadro le-a numit molecule.

Ținînd seamă de constatările de mai sus cu privire la proprietățile gazelor, Avogadro a ajuns la următoarea ipoteză: „volume egale de gaze diferite, luate în aceleași condiții de temperatură și de presiune, conțin același număr de molecule".

Această ipoteză, ce se demonstrează prin consecințele ei și capătă astfel caracter de lege, a fost verificată pe numeroase căi și stă la temelia întregii chimii.

Explicația dată de Avogadro legii proporțiilor definite în volum a lui Gay-Lussac. Experiența ne arată, după cum am văzut, că în aceleași condiții de temperatură și de presiune:

1 volum hidrogen se combină cu 1 volum de clor dînd 2 volume de acid clorhidric
2 „ „ „ „ „ 1 „ oxigen dînd 2 volume apă
3 „ „ „ „ „ 1 „ azot „ 2 „ amoniac

Dacă după A v o g a d r.o, volume egale de gaze diferite conțin un număr egal de molecule, atunci în cazul primei reacții de mai sus, două volume de acid clorhidric trebuie să conțină un număr de două ori mai mare de molecule decît volumul de hidrogen sau cel de clor.

Cum se poate explica faptul că dintr-o moleculă de hidrogen și una de clor se obțin două molecule de acid clorhidric dacă ipoteza lui Avogadro este justă?

Nu se poate explica acest lucru decît admițînd că molecula de hidrogen și cea de clor sînt formate fiecare din cîte doi atomi și că molecula de acid clorhidric este formată dintr-un atom de hidrogen și unul de clor, ceea ce putem reprezenta astfel:

$$\boxed{\frac{H}{H}} + \boxed{\frac{Cl}{Cl}} = \frac{\boxed{HCl}}{\boxed{HCl}}$$

Dacă molecula de hidrogen și cea de clor ar fi formate numai din cîte un singur atom, atunci combinarea unui volum de hidrogen cu unul de clor nu ar da naștere (în aceleași condiții de temperatură și presiune) decît unui volum de acid clorhidric, ceea ce însă nu corespunde constatărilor experimentale:

$$\boxed{H} + \boxed{Cl} = \boxed{HCl}$$

Dacă molecula de hidrogen și cea de clor ar fi formate din cîte trei atomi fiecare, combinarea a două volume egale din aceste gaze ar trebui să dea naștere la trei volume de acid clorhidric:

$$\begin{matrix}\boxed{H}\\ \boxed{H}\\ \boxed{H}\end{matrix} + \begin{matrix}\boxed{Cl}\\ \boxed{Cl}\\ \boxed{Cl}\end{matrix} = \begin{matrix}\boxed{HCl}\\ \boxed{HCl}\\ \boxed{HCl}\end{matrix}$$

În conformitate cu ipoteza lui Avogadro, numai existența unei molecule biatomice a hidrogenului și a clorului poate explica datele experimentale ale legii proporțiilor definite în volum, în cazul combinării hidrogenului cu clorul.

De asemenea, în cazul combinării hidrogenului cu oxigenul, numai existența moleculei biatomice a hidrogenului și a oxigenului poate explica faptul că două volume de hidrogen și un volum de oxigen dau prin combinare două volume de apă, în stare de vapori (în aceleași condiții de temperatură și de presiune):

$$\boxed{\frac{H}{H}} + \boxed{\frac{O}{O}} + \boxed{\frac{H}{H}} = \frac{\boxed{HOH}}{\boxed{HOH}}$$

Ne putem uşor convinge de acest lucru prin acelaşi raţionament, admiţînd că atît molecula de hidrogen cît şi cea de oxigen (sau chiar numai una din ele) nu ar fi biatomice; vom constata uşor că pentru orice altă valoare, datele experienţei nu vor putea fi regăsite. Astfel, în cazul cînd molecula de hidrogen şi cea de oxigen ar fi monoatomice, combinaţia a două volume de hidrogen cu un volum de oxigen nu ar da naştere decît unui singur volum de vapori de apă (în aceleaşi condiţii de temperatură şi presiune):

$$\boxed{H} + \boxed{O} + \boxed{H} = \boxed{HOH}$$

Pe de altă parte, dacă admitem că molecula de hidrogen şi cea de oxigen sînt triatomice, combinaţia a două volume de hidrogen cu un volum de oxigen ar da naştere la trei volume de vapori de apă (în aceleaşi condiţii de temperatură şi presiune):

$$\begin{array}{|c|}\hline H \\ \hline H \\ \hline H \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|}\hline O \\ \hline O \\ \hline O \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|}\hline H \\ \hline H \\ \hline H \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|c|}\hline HOH \\ \hline HOH \\ \hline HOH \\ \hline \end{array}$$

De asemenea, în cazul combinării hidrogenului cu azotul, numai existenţa unei molecule biatomice a azotului lămureşte sensul legii proporţiilor definite în volume, astfel:

$$\begin{array}{|c|}\hline H \\ \hline H \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|}\hline H \\ \hline H \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|}\hline H \\ \hline H \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|}\hline N \\ \hline N \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|c|}\hline HNHH \\ \hline HNHH \\ \hline \end{array}$$

Din această explicare a legii proporţiilor definite în volume, cu ajutorul ipotezei lui Avogadro, apar două concluzii importante şi anume:

— moleculele gazelor sînt formate din mai mulţi atomi, astfel încît după legea lui Avogadro apare o nouă concepţie asupra structurii materiei;

— cu ajutorul legii proporţiilor definite în volum putem determina numărul atomilor din molecula unei substanţe gazoase simple sau compuse, deci putem cunoaşte constituţia acestei substanţe şi greutatea atomică exactă, dacă o vom şti pe cea moleculară.

Pentru a da o explicaţie legii proporţiilor definite în volume a lui Gay-Lussac şi a păstra în acelaşi timp caracterul indivizibil al atomului lui Dalton, Avogadro a ajuns prin urmare la concluzia că orice substanţă simplă sau compusă este formată din molecule, care sînt ultimele particule la care se poate ajunge prin mijloace fizice de descompunere şi care pot exista în stare de libertate; moleculele sînt constituite la rîndul

lor din atomi, atomul reprezentînd cea mai mică parte dintr-un element ce poate intra în alcătuirea unei molecule și care poate lua naștere în urma unei reacții chimice. Moleculele elementelor pot fi formate din unul sau mai mulți atomi, cele ale substanțelor compuse din cel puțin doi atomi diferiți. Iată pe scurt teoria structurii moleculare a materiei, formulată de Avogadro.

CONCEPȚIA STRUCTURII MATERIEI DUPĂ APARIȚIA TEORIEI ATOMICE ȘI MOLECULARE

Materia umple în mod discontinuu spațiul ce-l ocupă, ea este formată din molecule. Între molecule se află eterul cosmic imponderabil, perfect elastic și permeabil la transmiterea de energie. Moleculele și spațiile intermoleculare nu pot fi percepute de organele noastre de simț. Între molecule se exercită coeziunea (mare la solide, mică la lichide și aproape nulă la gaze). Moleculele gazelor se mișcă cu iuțeli mari, care depind de natura gazului; iuțeala crește o dată cu temperatura și este nulă la zero absolut. În mișcare, moleculele se izbesc unele de altele și de pereții vasului în care sînt închise, ceea ce se manifestă prin presiunea exercitată asupra pereților vasului.

Toate fenomenele fizice au ca substrat moleculele. Moleculele substanțelor sînt formate din atomi; atomii din molecula substanțelor simple sînt identici; cei din moleculele substanțelor compuse sînt diferiți. În primul caz, moleculele pot fi și monoatomice. Acesta este cazul elementelor în stare gazoasă, denumite gaze inerte, precum și cazul gazelor ce se află în așa-numita stare născîndă (adică în stare atomică).

Substanțele simple sînt omogene atît din punct de vedere fizic, cît și chimic; ele nu pot fi descompuse mai departe prin mijloace obișnuite. Dimpotrivă, substanțele compuse nu au omogenitate decît din punct de vedere fizic; din punct de vedere chimic moleculele lor pot fi desfăcute pe cale chimică în atomii lor constitutivi.

Toți atomii aceluiași element au aceleași proprietăți chimice, iar toate moleculele unei combinații pure au aceeași compoziție. Moleculele nu pot conține decît un număr întreg de atomi.

Proporțiile după care elementele se unesc în diferite combinații sînt între ele în raportul greutăților lor atomice sau ca multipli prin numere simple ale acestor greutăți.

Toate fenomenele chimice sînt datorite atomilor; din felul și tendința lor diferită de grupare pentru a forma moleculele rezultă reacțiile chimice.

Știința însă a progresat mult și această concepție este astăzi oarecum modificată. Atomul nu mai este considerat ca o particulă omogenă, compactă, ci el este un sistem discontinuu format la rîndul lui din particule diferite (nucleu și electroni), așa cum vom vedea mai tîrziu. Deci atomul nu mai este considerat ca impenetrabil și indestructibil, întrucît particulele din care el este format pot fi separate (electronii prin ionizare, iar nucleul prin dezintegrare). Se păstrează în chimie totuși noțiunea de atom

Scanned with OKEN Scanner

în sensul de *unitate elementară*, el fiind considerat ca cea mai mică particulă dintr-un corp, capabilă să reacționeze.

Nici noțiunea de moleculă nu-și mai păstrează astăzi sensul clasic de cea mai mică particulă existentă în stare liberă, decît pentru substanțele în stare gazoasă. Atît în stare lichidă, cît și în stare solidă, substanțele nu sînt formate decît în anumite cazuri din molecule izolate, moleculele substanțelor solide sau lichide fiind asociate mai multe la un loc sau disociate în ioni, după cum vom vedea mai tîrziu.

Cum însă substanțele au aceeași compoziție chimică în toate stările de agregare, s-a convenit ca în reacțiile chimice ale substanțelor în stare solidă sau lichidă, acestea să se considere ca fiind formate din molecule ce nu sînt nici asociate, nici disociate.

FORMULA UNEI SUBSTANȚE

Molecula unei substanțe se va reprezenta scriind alături simbolurile atomilor constituanți și punînd în dreapta fiecărui simbol atomic numerele 1, 2, 3 etc., care exprimă numărul aceluiași fel de atom din molecula substanței, de exemplu:

molecula hidrogenului se va reprezenta prin H_2
„ clorului „ „ „ „ Cl_2
„ oxigenului „ „ „ „ O_2
„ acidului clorhidric se va „ „ HCl
„ apei „ „ „ H_2O
„ hidrogenului sulfurat „ „ „ H_2S

O formulă reprezintă deci o moleculă din substanța respectivă, dar ea mai reprezintă totodată și constituția acestei substanțe. Astfel, cînd scriem de exemplu HCl, reprezentăm o moleculă de acid clorhidric, dar arătăm în același timp că această substanță este compusă din hidrogen și clor în proporții echivalente, deci din 1 parte hidrogen pentru 35,45 părți clor în greutate.

Formulele care exprimă numai natura și numărul atomilor din molecula unei substanțe se numesc formule brute; formulele date mai sus sînt formule brute.

CONSECINȚELE LEGII LUI AVOGADRO

1. GREUTĂȚI ABSOLUTE ȘI RELATIVE ALE MOLECULELOR

Se numește greutate moleculară absolută a unei substanțe greutatea în grame a unei molecule din acea substanță. Astfel, greutatea în grame a unei molecule de hidrogen este a 0,831-a milioana parte dintr-un gram. Molecula hidrogenului este cea mai ușoară moleculă cunoscută.

Astfel de greutăți moleculare, care reprezintă greutatea în grame a unei molecule, se numesc *greutăți moleculare absolute*.

În mod obișnuit în chimie ne interesează mai ales să aflăm nu greutatea absolută a moleculei unei substanțe, ci greutatea moleculei în raport cu aceea a hidrogenului. Spunem în acest caz că aflăm *greutatea moleculară relativă* a substanței.

a) *Determinarea greutăților moleculare ale substanțelor în stare gazoasă.* Legea lui Avogadro ne permite să determinăm greutatea relativă a moleculelor substanțelor în stare gazoasă, ceea ce este de o deosebită importanță pentru studiul chimiei. Din legea lui Avogadro rezultă că două volume egale de gaze diferite au același număr de molecule, în aceleași condiții de temperatură și presiune, raportul greutăților acestor volume de gaze fiind egal cu raportul greutăților moleculelor celor două gaze. Însemnînd cu m și m' greutatea unei singure molecule din fiecare gaz, cu G și G' greutățile respective ale celor două volume egale de gaze diferite și cu n numărul moleculelor, același în fiecare din cele două volume egale, vom avea :

$$G = n \cdot m \text{ și } G' = n \cdot m'$$

deci

$$\frac{G}{G'} = \frac{m}{m'} \tag{1}$$

Din fizică știm însă că dacă însemnăm cu V volumul și cu d și d' densitățile celor două gaze, putem scrie :

$$G = V \cdot d \text{ și } G' = V \cdot d'$$

deci

$$\frac{G}{G'} = \frac{d}{d'} \tag{2}$$

Adică raportul dintre greutățile a două volume egale de gaze diferite (în aceleași condiții de temperatură și presiune) este egal cu raportul densităților lor. Din egalitățile 1 și 2 rezultă pe de altă parte, ca o consecință evidentă a legii lui Avogadro, că raportul dintre greutățile moleculare a două gaze este egal cu raportul densităților lor.

$$\frac{m}{m'} = \frac{d}{d'} \tag{3}$$

Mărimile m și m' nu le cunoaștem în valoare absolută, dar dacă o considerăm pe una din ele egală cu unitatea (fie $m' = 1$), greutate moleculară relativă m a unui gaz va fi egală cu raportul dintre numărul ce exprimă densitatea acelui gaz și numărul ce exprimă densitatea gazului a cărui greutate moleculară am considerat-o drept unitate, adică :

$$m = \frac{d}{d'} \tag{4}$$

Această importantă consecință a legii lui Avogadro ne dă posibilitatea să aflăm greutatea relativă moleculară a substanței, în stare gazoasă ;

acest fapt este cu atît mai important, cu cît din punct de vedere practic determinarea directă a greutății unei molecule nu este posibilă, moleculele reprezentînd în toate cazurile greutăți extrem de mici de substanțe și fiind deci greu de măsurat.

b) *Stabilirea greutăților moleculare cu ajutorul densității gazelor.* Dacă luăm greutatea atomică a hidrogenului drept unitate, acest gaz fiind cel mai ușor, atunci greutatea moleculară relativă a hidrogenului, care este biatomic, va fi 2. Înlocuind în formula (3) de mai sus pe $m' = 2$, avem :

$$\frac{m}{2} = \frac{d}{d'}, \text{ sau } m = 2\frac{d}{d'} \qquad (5)$$

Cum densitatea d' a hidrogenului, măsurată în raport cu aerul, este 0,06949, formula (5) devine :

$$m = \frac{2\,d}{0{,}06949}, \text{ de unde } m = 28{,}8 \cdot d \qquad (6)$$

Deci greutatea moleculară relativă a unei substanțe gazoase este egală cu produsul dintre factorul 28,8 și densitatea ei în raport cu aerul. Este suficient prin urmare să determinăm densitatea unei substanțe gazoase, ca să putem afla greutatea ei moleculară [1]. Iată cîteva exemple de greutăți moleculare :

Hidrogenul $H_2 = 2$	Clorul $Cl_2 = 70{,}92$	Hidrogenul sulfurat $H_2S = 34$
Oxigenul $O_2 = 16$	Apa $H_2O = 18$	Bioxidul de carbon $CO_2 = 44$

Este evident că atunci cînd formula unei substanțe simple sau compuse este cunoscută, greutatea ei moleculară este dată de suma greutăților atomice ale atomilor componenți.

c) *Principiul metodelor de determinare a densității gazelor și vaporilor.* Știm că densitatea unui gaz în raport cu aerul este dată de raportul dintre greutatea G a unui volum determinat de gaz (sau de vapori) și greutatea A a unui același volum de aer, măsurat la aceeași temperatură și presiune :

$$d = \frac{G}{A} \qquad (7)$$

Totalitatea metodelor de determinare a densității gazelor va avea deci ca principiu măsurarea volumului V al unei anumite cantități G de gaz sau de vapori, la o anumită temperatură t și presiune P. Un volum V egal de aer, la aceeași temperatură t și presiune P, va avea greutatea A. Cunoscînd greutățile G și A, aflăm din relația (7) densitatea d.

Deoarece densitatea substanțelor gazoase se referă la condiții normale de temperatură și presiune (0° și 760 mm), volumul V corespunzînd

[1] Valoarea 28,8 reprezintă media greutății moleculare a oxigenului și azotului, în raportul, în care aceste gaze se găsesc în aer (21 : 79).

temperaturii t și presiunii P trebuie corectat, ceea ce se poate face cu ajutorul ecuației generale a gazelor :

$$PV = P_0 V_0 (1 + \alpha t)$$

sau deoarece $P_0 = 760$

$$V_0 = \frac{PV}{760\ (1 + \alpha t)} \tag{8}$$

Greutatea a 1 cm³ aer la temperatura de 0° și presiunea de 760 mm fiind de 0,001293 g, greutatea totală A a volumului corectat V_0 de aer va fi :

$$A = V_0 \cdot 0{,}001293\ g$$

astfel încît relația (7) de mai sus devine :

$$d = \frac{G}{V_0 \cdot 0{,}001293}$$

și introducînd în această relație valoarea lui V_0 din expresia (8) :

$$d = \frac{G}{0{,}001293 \cdot \frac{PV}{760\ (1+\alpha t)}} = \frac{G \cdot 760 \cdot (1 + \alpha t)}{0{,}001293\ P\ V} \tag{9}$$

Cîntărind deci o cantitate G de substanță în stare gazoasă sau de vapori, determinînd volumul V pe care-l ocupă la o temperatură oarecare t și presiunea P și introducînd valorile găsite în formula (9), putem calcula densitatea d a substanței. O dată aflată densitatea, vom putea cunoaște greutatea moleculară a gazului, aplicînd formula :

$$m = 28{,}8 \cdot d$$

d) *Calcularea densității gazelor cu ajutorul greutății moleculare.* Din formula de mai sus rezultă că

$$d = \frac{m}{28{,}8}$$

Avem astfel un mijloc sigur de a ști dacă un gaz, a cărui greutate moleculară o cunoaștem, este mai ușor sau mai greu decît aerul, a cărui densitate o știm pentru că a fost aleasă ca unitate.

E x e m p l e :

Clorul (Cl_2) cu greutatea moleculară 70,9 are $d = \frac{70{,}9}{28{,}8} = 2{,}46$

Azotul (N_2) „ „ „ 28 „ $d = \frac{28}{28{,}8} = 0{,}972$

Acidul clorhidric (HCl) cu greutatea moleculară 36,5 are $d = \frac{36{,}5}{28{,}8} = 1{,}26$

Hidrogenul (H_2) cu greutatea moleculară 2 are $d = \frac{2}{28,8} = 0,06949$

Amoniacul (NH_3) „ „ „ 17 „ $d = \frac{17}{28,8} = 0,59$ etc.

Clorul şi acidul clorhidric sînt deci mai grele decît aerul, iar azotul, hidrogenul şi amoniacul sînt mai uşoare.

2. MOLECULĂ-GRAM (MOL), VOLUM MOLECULAR, NUMĂRUL LUI AVOGADRO ŞI DETERMINAREA LUI

Se numeşte *moleculă-gram* a unei substanţe sau mol, cantitatea în grame din acea substanţă, ce corespunde greutăţii ei moleculare.

Aşadar, hidrogenul avînd greutatea moleculară 2, o cantitate de 2 g hidrogen reprezintă un mol de hidrogen; tot astfel cantitatea de 70,9 g clor reprezintă un mol de clor.

Un mol de hidrogen (2 g) ocupă la 0° şi 760 mm un volum de 22,4 l; în acest volum se găseşte un număr N de molecule. În aceleaşi condiţii de temperatură şi presiune, 22,4 l din orice alt gaz, ce urmează legea lui Boyle-Mariotte, va conţine acelaşi număr N de molecule, conform legii lui Avogadro. Deci, un volum de 22,4 l oxigen, măsurat la 0° şi 760 mm, va cîntări 32 g (căci molecula de oxigen este de 16 ori mai mare decît cea de hidrogen); acelaşi volum de bioxid de carbon va cîntări 44 g, de azot 28 g etc., adică va conţine un mol de substanţă gazoasă. Acest volum de 22,4 l ocupat de molecula-gram a unei substanţe în stare gazoasă, la 0° şi 760 mm, se numeşte *volum molecular*. Volumul molecular al oricărei substanţe în stare gazoasă este prin urmare acelaşi.

Numărul de molecule dintr-un mol de orice substanţă gazoasă este şi el acelaşi; el se numeşte *numărul lui Avogadro* şi se înseamnă cu N.

Determinarea lui N s-a făcut pe cele mai variate căi; toate aceste căi au dus cam la aceeaşi valoare şi anume:

$$N = 6,023 \cdot 10^{23}$$

Molecula este deci o particulă extrem de mică.

Cunoscînd greutatea moleculară M a unei substanţe gazoase şi numărul N al lui Avogadro, putem afla prin calcul greutatea reală a moleculelor şi deci a atomilor cu ajutorul formulei:

$$m = \frac{M}{N}$$

în care m este greutatea absolută a unei molecule.

Astfel, pentru hidrogen, a cărui greutate moleculară exactă este 2,016, greutatea unei molecule va fi:

$$^{m}H_2 = \frac{2,016}{6,023 \cdot 10^{23}}$$

Dacă se consideră numai numărul de molecule n conținut în 1 cm^3 de gaz, la temperatura de 0° și 760 mm presiune, valoarea acestui număr este $n = 2{,}70 \cdot 10^{19}$ și poartă numele de *numărul lui Loschmidt.*

Cunoscînd masa reală a moleculei de hidrogen, pe care o considerăm sferică, putem calcula valoarea aproximativă a razei sale. Se constată astfel că diametrul celei mai mici molecule de hidrogen este de $14 \cdot 10^{-8}$cm.

Relația între volumul molecular și greutatea unui litru de gaz. În cazul hidrogenului, volumul molecular rezultă din împărțirea greutății moleculare a acestuia prin greutatea unui litru din acest gaz, la 0° și 760 mm, care este 0,089 g; deci $2 : 0{,}089 = 22{,}4$.

Acest lucru este general; împărțind greutatea moleculară (m) a unui gaz prin greutatea unui litru din acest gaz (G), măsurat la 0° și 760 mm, obținem *volumul molecular* (vol. mol.):

$$\text{vol. mol.} = \frac{m}{G}$$

Invers, împărțind greutatea moleculară a unui gaz prin volumul molecular (22,4), aflăm greutatea unui litru din acest gaz la 0° și 760 mm:

$$G = \frac{m}{\text{vol. mol.}} = \frac{m}{22{,}4}$$

Ar rezulta de aici că putem afla greutatea moleculară a unui gaz cîntărind 22,4 l din acel gaz la 0° și 760 mm; practic însă, acest lucru este foarte greu de realizat.

S-ar putea cîntări numai 1 l de gaz la 0° și 760 mm, iar valoarea găsită multiplicată cu 22,4, ne-ar da greutatea moleculară, nici această cale nu este practică, deoarece cîntărirea exactă a unui litru de gaz, la 0° și 760 mm, este foarte anevoioasă.

Molecula-gram, la altă temperatură, este aceeași, însă volumul nu mai este același și deci greutatea unui litru de gaz variază o dată cu temperatura. Pentru a calcula volumul unui gaz, pentru altă temperatură decît 0° și deci greutatea unui litru de gaz pentru acea temperatură, ne servim de relația lui Gay-Lussac:

$$V = V_0 (1 + \alpha t)$$

De exemplu, volumul ocupat de o moleculă-gram dintr-un corp gazos, la temperatura de 25°, va fi:

$$V_{25} = V_0 (1 + \alpha t) = 22{,}4 (1 + 0{,}003665 \cdot 25) = 24{,}45\ \text{l}$$

iar greutatea unui litru de gaz va fi:

$$G = \frac{m}{V_{25}}$$

Cu ajutorul relațiilor de mai sus noi putem calcula fie volumul gazului ce ia naștere în reacțiile chimice, fie greutatea volumului de gaz.

3. GREUTĂȚI ATOMICE. DETERMINAREA LOR. NUMĂRUL ATOMILOR DIN MOLECULA UNUI ELEMENT

Greutatea în grame a atomului unui element se numește *greutate* sau *masă atomică absolută*. Greutatea atomică absolută a atomului de hidrogen este $1.662.10^{-24}$ g.

Greutatea atomică absolută a corpurilor a fost scoasă din relația $A = aN$, în care A reprezintă atomul-gram, respectiv greutatea atomică, N numărul lui Avogadro, iar a greutatea atomică absolută.

Astfel, greutatea atomică absolută a atomului de hidrogen este:

$$a = \frac{A}{N} = \frac{1{,}008}{6{,}01 \cdot 10^{23}} = 1{,}66 \cdot 10^{-24}\ \text{g}$$

În chimie însă nu se întrebuințează, în mod curent, greutățile atomice absolute, ci *greutățile atomice relative* ale elementelor. Greutatea atomică relativă ne arată de cîte ori atomul unui element este mai greu decît atomul de hidrogen ales ca unitate. Greutatea atomică relativă nu reprezintă deci greutatea în grame a atomului unui element, ci ne arată numai de cîte ori atomul acelui element este mai greu decît atomul de hidrogen.

În mod obișnuit, greutățile atomice relative ale elementelor sînt denumite greutăți atomice.

Cunoscînd numărul atomilor din molecula unui element și greutatea moleculară relativă a elementului în stare gazoasă, o simplă împărțire ne dă greutatea atomică:

$$\frac{\textit{greutatea moleculară}}{\textit{numărul atomilor}} = \textit{greutatea atomică}$$

și invers:

$$\frac{\textit{greutatea moleculară}}{\textit{greutatea atomică}} = \textit{numărul atomilor}$$

Putem deci afla numărul atomilor din molecula unui element, dacă-i cunoaștem greutatea moleculară și dacă determinăm greutatea sa atomică.

Cum se poate determina greutatea atomică a unui element?

Determinăm mai întîi greutatea moleculară a unei serii de compuși, care conțin cu toții elementul a cărui greutate atomică o căutăm.

Aflăm apoi pentru fiecare compus raportul de combinare a elementelor, corespunzător unui mol din substanța respectivă, aflînd astfel o serie de numere, ce reprezintă fie greutatea atomică a elementelor componente, fie un multiplu al ei.

Cantitatea cea mai mică din elementul nostru, întîlnită în aceste rapoarte, corespunde de cele mai multe ori greutății sale atomice.

E x e m p l u : care este greutatea atomică a oxigenului?

Scanned with OKEN Scanner

Raportînd la cîte un mol de substanță rezultatele obținute prin analiza cîtorva compuși ai oxigenului cu alte elemente, se obțin următoarele raporturi de combinare (tabelul 4).

Tabelul 4

Raportul de combinare a elementelor cu oxigenul în cîțiva compuși oxigenați

Compusul	Greutatea moleculară a compusului	Raportul de combinare pentru un mol	
		Elementul	Oxigenul
Oxid de azot	30	N = 14	16 = 16 × 1
Anhidridă azotică	108	N = 14	80 = 16 × 5
Oxid de carbon	28	C = 12	16 = 16 × 1
Anhidridă sulfurică	80	S = 32	48 = 16 × 3
Oxigen	32	—	32 = 16 × 2

Greutatea atomică a oxigenului este deci 16, în raport cu hidrogenul egal cu 1.

În realitate, greutatea atomică a oxigenului, în raport cu hidrogenul considerat egal cu 1, este de 15,87 (întrucît echivalentul față de hidrogen considerat egal cu 1 este 7,953); s-a convenit însă să se atribuie oxigenului greutatea atomică 16, în care caz, spre a păstra raportul de echivalență între hidrogen și oxigen greutatea atomică a hidrogenului devine egală cu 1,008. Astăzi deci, unitatea de greutate atomică numai este greutatea atomică a hidrogenului, ci a 16-a parte din greutatea atomică a oxigenului. Cantitatea în grame dintr-un element, egală cu greutatea atomică, se numește *atom-gram*.

4. STABILIREA FORMULEI UNEI SUBSTANȚE COMPUSE ÎN STARE GAZOASĂ

Pentru a stabili formula brută a unei substanțe trebuie cunoscute sau determinate următoarele date:

— compoziția centezimală a substanței, adică raportul de combinare a elementelor componente la 100 g de substanță;

— greutatea atomică a elementelor componente;

— greutatea moleculară a substanței compuse.

Un exemplu va lămuri cum se poate stabili formula unei substanțe cu ajutorul datelor de mai sus. Să presupunem că voim să stabilim formula apei. Pentru aceasta se procedează în modul următor. Se analizează o cantitate bine determinată de apă, apoi, cu ajutorul regulii de trei simplă se stabilește compoziția centezimală a apei, adică se stabilesc cantitățile de hidrogen și oxigen, cuprinse în 100 g apă; se obțin astfel datele următoare: H = 11,11%, O = 88,89%.

Acesta este raportul de combinare în greutate a elementelor în 100 părți apă.

Procentele de hidrogen și oxigen astfel găsite se împart prin greutatea atomică a elementelor corespunzătoare, obținîndu-se valorile:

$$\text{pentru hidrogen} = \frac{11{,}11}{1} = 11{,}11$$

$$\text{pentru oxigen} = \frac{88{,}89}{16} = 5{,}55$$

Aceste valori exprimă raportul de combinare a numărului atomilor de hidrogen cu cei de oxigen în apă; într-adevăr, împărțind aceste valori prin cea mai mică dintre ele,

$$\frac{11{,}11}{5{,}55} = 2 \text{ atomi de hidrogen}, \quad \frac{5{,}55}{5{,}55} = 1 \text{ atom de oxigen}$$

găsim că raportul de combinare a numărului atomilor de hidrogen cu cei de oxigen pentru a forma apa este de 2 : 1. Formula cea mai simplă a apei ar fi deci H_2O, căreia îi corespunde greutatea moleculară de 18.

Aceste date nu sînt însă suficiente pentru a putea stabili formula apei, sau în general a oricărei alte substanțe compuse, pentru că dacă am admite că formula apei este H_4O_2 sau H_6O_3, vom putea ușor observa că și pentru aceste noi formule raportul de combinare, fie în greutate, fie a numărului atomilor de hidrogen și oxigen, este același, ca și pentru cazul cînd formula ar fi H_2O. În adevăr:

În greutate, raportul $\frac{1 \text{ hidrogen}}{8 \text{ oxigen}}$ este același în H_2O, H_4O_2, H_6O_3 etc.

căci $$\frac{2}{16} = \frac{4}{32} = \frac{6}{48}.$$

În atomi, raportul $\frac{2 \text{ hidrogen}}{1 \text{ oxigen}}$ este același în formulele de mai sus,

căci $$\frac{2}{1} = \frac{4}{2} = \frac{6}{3}$$

Rezultă deci că formula apei va fi în tot cazul H_2O, sau un multiplu al acesteia, de tipul general $(H_2O)_n$ și prin urmare greutatea moleculară a apei va fi sau 18 sau un multiplu de 18.

Pentru a putea preciza formula apei sau în general a oricărei substanțe compuse, rămîne acum să determinăm greutatea moleculară; valoarea găsită experimental trebuie să fie egală, fie cu cea mai mică greutate moleculară posibilă, stabilită numai prin analiză și calculată din greutățile atomice ale elementelor componente, așa cum am văzut mai sus, fie un multiplu al acesteia. În cazul apei, greutatea moleculară

găsită cu ajutorul densității vaporilor este 18, adică tocmai cea mai mică greutate moleculară găsită prin analiză.

Dar nu totdeauna lucrurile stau astfel, așa cum vom vedea mai ales în cazul substanțelor organice, unde deseori greutatea moleculară a unei substanțe determinate experimental este un multiplu al acesteia găsite prin analiză.

5. GREUTĂȚI MOLECULARE ȘI DENSITĂȚI ANORMALE

S-a observat la unele substanțe în stare gazoasă sau de vapori că densitatea lor, are o valoare maximă la o temperatură mai joasă și una minimă la o temperatură mai ridicată; acest minim rămînînd constant la temperaturi mari. Există deci substanțe care au o greutate maximă într-un caz, minimă într-altul. Densitatea vaporilor de sulf, de pildă, este de patru ori mai mare la 464° decît la 1 100°; greutatea moleculară a acestei substanțe variază deci în același raport la aceste temperaturi.

Pentru mulți compuși, densitatea vaporilor are valori atît de mici, încît duce la greutăți moleculare inferioare celor deduse prin analiză, adică mai mici decît cea mai mică greutate moleculară posibilă. Astfel, densitatea țipirigului (clorurii de amoniu), determinată la o temperatură ridicată, de circa 300°, a fost găsită de 0,9; această valoare duce la greutatea moleculară:

$$m = 0{,}9 \times 28{,}8 = 25{,}92$$

Analiza țipirigului ne arată însă compoziția:

$$N = 26{,}16\%,\ H = 7{,}47\%,\ Cl = 66{,}36\%$$

Cum în molecula țipirigului nu poate intra decît cel puțin un atom întreg din fiecare element component, înseamnă că cea mai mică greutate moleculară a țipirigului, dedusă din analiză, nu poate fi decît aceea care corespunde unei molecule conținînd cel puțin un atom de azot. Plecînd de la această premiză logică, cea mai mică greutate moleculară posibilă a țipirigului va fi cea stabilită cu ajutorul compoziției centezimale:

N = 26,16 %	26,16 : 14 = 1,87	Raportul de combinare a atomilor
H = 7,47 %	7,47 : 1 = 7,47	
Cl = 66,36 %	66,36 : 35,45 = 1,87	

$\frac{1.87}{1.87}$ = 1 atom de azot, $\frac{7.47}{1.87}$ = 4 atomi de hidrogen, $\frac{1.87}{1.87}$ = 1 atom de clor

Cea mai mică greutate moleculară a țipirigului va fi deci cea corespunzătoare celei mai simple formule posibile, NH_4Cl, adică

14 + 4 + 35,45 = 53,5. Valoarea 25,92 dedusă din densitatea vaporilor ţipirigului, fiind practic cam jumătate din 53,45, ne-ar conduce la o formulă imposibilă a ţipirigului, $N^1/_2 H_2Cl^1/_2$.

Spunem în acest caz şi în altele similare că densitatea vaporilor este anormală. Explicarea acestor densităţi anormale, pe care le au mulţi compuşi ai amoniacului, ai fosforului cu clorul, bromul etc., a fost găsită în aşa-numitul fenomen de *disociere termică a substanţelor*.

Acest fenomen constă în descompunerea moleculei la temperatura la care se determină densitatea şi în refacerea moleculei prin răcire (disociere termică).

Fenomenul de disociere termică a fost descoperit de H. Sainte Claire Deville în anul 1859, cu ocazia determinării densităţii vaporilor unor substanţe, care la temperatura ordinară sînt în stare solidă.

Acest fenomen a devenit fundamentul teoriei echilibrului chimic, pe care îl vom studia mai tîrziu.

În cazul ţipirigului, fenomenul de disociere termică constă în desfacerea moleculei (la temperatura la care se determină densitatea) în amoniac gazos (cu densitatea de 0,59) şi în acid clorhidric gazos (cu densitatea de 1,25), astfel că ceea ce se determină la temperatura de disociere completă a ţipirigului nu este densitatea vaporilor săi, ci media aritmetică a densităţii vaporilor de amoniac şi acid clorhidric :

$$\frac{1,25 + 0,59}{2} = 0,92$$

Din această cauză nu obţinem în acest caz greutatea moleculară a ţipirigului, ci media aritmetică a greutăţilor moleculare ale amoniacului şi ale acidului clorhidric :

$$\frac{NH_3 + NCl}{2} = \frac{NH_4Cl}{2}$$

Faptul că fenomenul are loc în acest mod s-a putut dovedi printr-o experienţă foarte simplă. Să punem într-o eprubetă, pe fundul ei, puţină clorură de amoniu solidă, iar pe perete hîrtie albastră de turnesol, udată cu apă şi să astupăm eprubeta cu un dop de vată ; deasupra dopului să ataşăm o hîrtie roşie de turnesol.

La încălzirea eprubetei se observă că hîrtia albastră de turnesol devine roşie, iar cea roşie de deasupra dopului de vată, devine albastră, ceea ce ne demonstrează că, prin încălzire, clorura de amoniu se desface în amoniac şi acid clorhidric.

Amoniacul, avînd o densitate mult mai mică decît acidul clorhidric, trece mult mai repede prin dopul de vată şi astfel se explică de ce sub dopul de vată se găseşte mai mult acid clorhidric, care înroşeşte hîrtia de turnesol de sub dop.

Aceste anomalii, datorită fenomenului de disociere a substanţelor gazoase, nu dovedesc că există gaze care fac excepţie de la legea lui Avogadro, ci dimpotrivă o confirmă.

Scanned with OKEN Scanner

CONTRIBUȚII ADUSE LA TEORIA ATOMICĂ DE STUDIUL MATERIEI ÎN STARE SOLIDĂ

Determinarea greutății atomice a elementelor în stare solidă

Am studiat pînă acum o singură metodă de determinare a greutății atomice a elementelor, metodă care însă nu este absolut sigură și nici generală, căci nu se aplică decît substanțelor gazoase sau celor în stare de vapori.

Există și alte metode care nu au o aplicare generală, dar care permit verificarea greutăților atomice stabilite pe alte căi mai puțin precise. O astfel de metodă este de exemplu regula lui Dulong și Petit.

Regula lui Dulong și Petit ne spune că produsul dintre greutatea atomică și căldura specifică a unui element în stare solidă este egal cu aproximativ 6,4. Această aserțiune reiese din datele înscrise în tabelul 5.

Tabelul 5

Căldura specifică și greutatea atomică a cîtorva elemente

Elementul	Căldura specifică	Greutatea atomică	Produsul
Cupru, Cu	0,095	63,57	6,0
Sodiu, Na	0,293	23,00	6,7
Potasiu, K	0,166	39,10	6,5
Fier, Fe	0,114	55,85	6,4
Argint, Ag	0,057	107,88	6,1
Iod, I	0,054	126,92	6,8
Plumb, Pb	0,031	207,10	6,4
Aur, Au	0,032	197,20	6,3

Media = 6,4

Acest produs, aproape constant, se numește *capacitate calorifică atomică* sau căldura atomică. Deci, mai putem formula regula lui Dulong și Petit astfel : căldurile atomice ale elementelor solide sînt aproape constante și egale cu aproximativ 6,4.

Căldurile atomice ale elementelor lichide sau gazoase se depărtează de această valoare; astfel, pentru hidrogenul lichid, căldura atomică este 6, ca și pentru azotul lichid. De asemenea, și în cazul unor corpuri solide — beriliu, carbon, siliciu — căldura atomică este mult mai mică de 6,4 (la beriliu ea este de 3,60, la carbon de 1,40 și la siliciu de 4,80). W. Nernst a putut stabili că pentru fiecare element există un domeniu de temperatură în care regula lui Dulong și Petit este un caz limită al unei legi generale, după care căldura atomică al unui element este în funcție de temperatura absolută; cu cît ne apropiem de zero absolut, valoarea căldurii atomice scade și devine egală cu zero, la zero absolut. Deci, regula lui Dulong și Petit poate fi aplicată între anumite limite de temperatură, cînd ea ne permite a afla cu aproximație greutatea atomică a unui element în stare solidă, dacă-i cunoaștem căldura specifică. Într-adevăr :

$$\textit{greutatea atomică} = \frac{6{,}4}{\textit{căldura specifică}}$$

Natural că greutatea atomică găsită pe această cale nu este riguros exactă, deoarece căldura atomică a elementelor solide nu este chiar totdeauna 6,4 după cum am văzut. În schimb, valoarea greutății atomice găsite pe această cale este suficientă pentru a decide cărui multiplu al greutății echivalentului îi corespunde greutatea atomică necunoscută a unui element oarecare, deoarece greutatea atomică a elementelor este totdeauna, fie egală cu echivalentul lor, fie cu multiplul exact al acestuia.

Un exemplu va lămuri mai bine valoarea acestei metode. Să presupunem că trebuie să aflăm greutatea atomică a calciului; determinăm pentru aceasta căldura sa specifică, pe care o găsim egală cu 0,170, apoi aplicăm formula de mai sus și găsim pentru greutatea atomică valoarea 37,6.

Analiza arată însă că echivalentul chimic al calciului este 20. Cum greutatea atomică a calciului trebuie să fie egală, fie cu echivalentul său, fie cu un multiplu al acestuia, valoarea 37,6 va trebui corectată la 40, care este cel mai apropiat multiplu al lui 20. Astfel, greutatea atomică adevărată a calciului va fi 40.

CONSECINȚE ALE TEORIEI ATOMICE ȘI MOLECULARE

1. VALENȚA ATOMICĂ

Am numit echivalent chimic, cantitatea în greutate dintr-un element, care se combină cu 1 g hidrogen (adică saturează puterea de combinare a 1 g hidrogen) sau căreia i se poate substitui și am văzut că dacă se compară greutatea atomică a unui element cu echivalentul său se constată că cea dintîi este în toate cazurile fie egală, fie un multiplu prin numere întregi al echivalentului. Aceste numere întregi nu depășesc însă niciodată valoarea 8. Tabelul de mai jos ne arată acest lucru.

Tabelul 6

Greutarea atomică și echivalentul chimic al cîtorva elemente

Elementul	Simbolul	Greutatea atomică	Echivalentul chimic	Raportul
Hidrogen	H	1	1	1
Clor	Cl	35,45	35,45	1
Sulf	S	32,08	16,03	2
Oxigen	O	16	8	2
Azot	N	14,01	4,67	3
Fosfor	P	31,04	10,34	3
Carbon	C	12	3	4
Siliciu	Si	28,3	7,08	4
Sodiu	Na	23	23	1
Potasiu	K	39,1	39,1	1
Argint	Ag	107,88	107,88	1
Cupru	Cu	63,57	31,785	2
Plumb	Pb	207,1	103,55	2
Fier	Fe	55,85	27,825	2
Aluminiu	Al	27,1	9,33	3

Scanned with OKEN Scanner

Acest rezultat, cît și examinarea formulelor chimice stabilite cu ajutorul analizei și al determinării greutăților moleculare ne duc la o noțiune nouă, aceea de valență.

Să analizăm mai de aproape formulele de combinare a hidrogenului cu cîteva elemente și obținerea de substanțe a căror moleculă să nu conțină decît un singur atom de-al celuilalt element:

HCl	H_2O	NH_3	CH_4
HBr	H_2S		
HI			

Constatăm că unele elemente, cum sînt clorul, bromul, iodul, se unesc cu un singur atom de hidrogen, pe cînd altele se unesc cu 2, 3, 4 atomi de hidrogen. Acest fapt îl putem exprima spunînd că un atom de oxigen corespunde la doi echivalenți, iar unul de azot la trei echivalenți etc. Așadar, capacitatea de saturare a diferiților atomi diferă cu natura elementelor. Această capacitate de saturare a unui atom, măsurată de echivalentul chimic al elementului, poartă numele de *valență*. Cînd capacitatea de saturare a atomului corespunde unui singur echivalent, zicem că atomul este monovalent, cînd corespunde la doi echivalenți, zicem că este bivalent etc.

Împărțind deci greutatea atomică a unui element prin echivalentul său aflăm valența acelui element:

$$\frac{\textit{greutatea atomică}}{\textit{echivalentul chimic}} = \textit{valența}$$

Iată cîteva exemple de elemente mono- și polivalente:

Monovalente	H, Cl, Br, I, Na, K, Ag
Bivalente	O, S, Pb, Hg, Cu, Ca, Mg, Sn
Trivalente	N, P, As, Sb, Al, Cr, B
Tetravalente	C, Si, Ti

Valența elementelor nu este fixă, după cum se poate vedea din următoarele serii de combinații ce le poate da un același element.

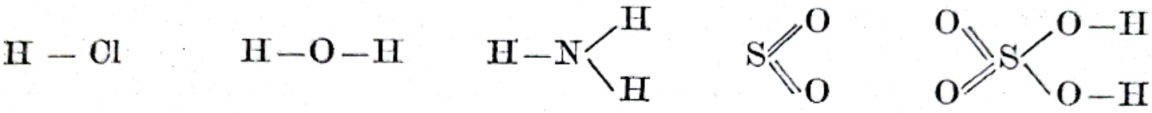
Tabelul 7

Elemente cu valențe variabile

Valența	Cl	P	N	As	Sb	S	Fe	Mn
1	HCl	—	—	—	—	—	—	—
2	—	—	—	—	—	H_2S	$FeCl_2$	$MnCl_2$
3	$HClO_2$	PCl_3	NH_3	As_2O_3	$SbCl_3$	—	$FeCl_3$	$MnCl_3$
4	—	—	—	—	—	SO_2	—	MnO_2
5	$HClO_3$	PCl_5	NH_4Cl	As_2O_5	$SbCl_5$	—	—	—
6	—	—	—	—	—	SO_3	—	MnO_3
7	$HClO_4$	—	—	—	—	—	—	$KMnO_4$

Astfel, fosforul este trivalent în triclorura de fosfor (PCl_3) și pentavalent în pentaclorura de fosfor (PCl_5), sulful este bivalent în hidrogenul sulfurat, tetravalent în bioxidul de sulf și hexavalent în trioxidul de sulf (SO_3) etc.

Formule dezvoltate sau de structură. Spre a ne putea da seama mai bine de felul cum se repartizează valențele între diferiții atomi ce constituie o moleculă, lucru ce nu se poate observa destul de ușor din formulele scrise ca mai sus și numite formule brute, se întrebuințează așa-numitele *formule dezvoltate* sau *formule de constituție* sau de *structură*, în care valențele sînt reprezentate prin linii ce unesc diferiți atomi :



Acid clorhidric — Apă — Amoniac — Bioxid de sulf — Acid sulfuric

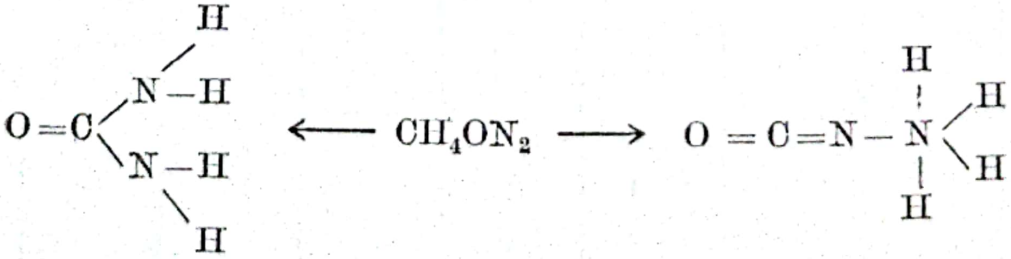
Fosgen — Acid carbonic

Se vede astfel dintr-o asemenea formulă cum în acidul sulfuric, de exemplu, sulful este hexavalent și modul în care cele șase valențe ale sale se repartizează între ceilalți atomi constituienți ai moleculei.

Formulele de structură ne arată deci modul de așezare și de legare a atomilor în moleculă, adică structura moleculelor.

Acest lucru este foarte important, deoarece proprietățile unei substanțe depind nu numai de natura și proporția în care diferitele elemente intră în alcătuirea ei, ci și de modul cum diferiții atomi sînt așezați în edificiul molecular. Din această cauză, după cum vom vedea, pot exista substanțe care au aceeași formulă brută, dar cu proprietăți diferite, din cauza structurii lor deosebite.

Substanțele care au aceeași formulă brută, dar care se deosebesc prin structura lor moleculară, se numesc *substanțe izomere*. Astfel de substanțe izomere sînt de exemplu, ureea și izocianatul de amoniu, care au aceeași formulă brută (CH_4ON_2), dar care se deosebesc prin structura lor și din această cauză și prin proprietățile lor :



Ureea — CH_4ON_2 — Izocianat de amoniu

Sfatul Popular Regional Iași
CASA AGRONOMULUI
Calea M. Sadoveanu nr. 69
Nr.
196 luna ziua

2. ECUAȚII CHIMICE. RADICALI.

Știm că substanțele simple și cele compuse sînt formate din molecule, constituite la rîndul lor din atomi. Moleculele unor substanțe diferite pot reacționa între ele, iar reacțiile au loc datorită unui schimb de legături de valență (de afinitate) între atomii constituienți.

Putem reprezenta reacțiile chimice prin ecuații care ne arată natura și numărul moleculelor ce reacționează, precum și natura și numărul moleculelor rezultate din reacție. Astfel, două molecule de hidrogen se pot combina cu o moleculă de oxigen spre a forma două molecule de apă:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

Nu putem scrie însă $H_2 + O = H_2O$ și nici $2H + O = H_2O$, deoarece hidrogenul și oxigenul în stare gazoasă se găsesc sub formă de molecule biatomice și nu sub formă de atomi liberi. În afară de aceasta, legea proporțiilor definite în volume a lui Gay-Lussac nu poate fi exprimată decît de prima ecuație chimică.

Deoarece reacțiile chimice urmează legile cantitative pe care le-am văzut, ecuațiile chimice, care reprezintă aceste reacții, au o valoare matematică, dacă ținem seamă de greutatea moleculară a substanțelor exprimată în grame. Astfel, în cazul formării apei, ecuația chimică ne arată totodată că greutatea totală a substanțelor ce intră în reacție este egală cu greutatea totală a produselor ce rezultă din reacție:

$$\begin{array}{c} 2H_2 + O_2 = 2H_2O \\ (2\times 2) + (16\times 2) = 2\,(2 + 16) \end{array}$$

Toate cele trei tipuri de reacții cunoscute, adică reacțiile de combinare, de descompunere și de substituție se pot prezenta astfel prin ecuații chimice. Iată și cîteva exemple, pe lîngă cele de mai sus.

a) *Reacții de combinare.* O moleculă de hidrogen se poate combina cu o moleculă de clor, spre a da naștere la două molecule de acid clorhidric:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

Un atom de fier (molecula metalelor este monoatomică) se poate combina cu un atom de sulf, spre a forma o moleculă de sulfură feroasă:

$$Fe + S = FeS$$

O moleculă de amoniac se combină cu o moleculă de acid clorhidric, spre a forma o moleculă de clorură de amoniu:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

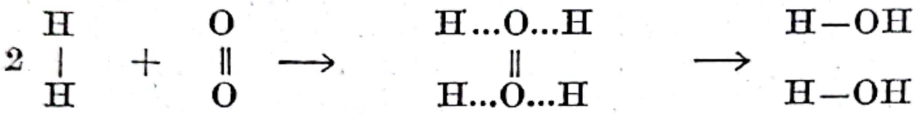
Reacțiile de formare a apei și a acidului clorhidric pot fi privite și ca un fel de reacție particulară de substituție, căci din două (sau mai multe) molecule se formează alte două molecule diferite. În schimb, reacția de formare a clorurii de amoniu este o reacție de adiție propriu-zisă sau de alipire, căci din două molecule diferite se formează o singură moleculă nouă.

Scanned with OKEN Scanner

Aceste reacții se pot reprezenta și cu ajutorul formulelor dezvoltate, care ne arată mai bine felul cum se stabilesc noile legături de valență între atomi. Astfel, reluînd reacția de formare a clorurii de amoniu, putem scrie :

Observăm că în acest caz azotul a trecut din trivalent în pentavalent, de la o formă inferioară de combinație la o formă superioară. Astfel de cazuri sînt numeroase în chimie. În cazul nostru spunem că azotul în amoniac este nesaturat, iar în clorură de amoniu saturat. Nesaturarea atomilor determină reacțiile de adiție a moleculelor.

De fapt, în general reacțiile de combinare au loc prin intermediul unei reacții prealabile de adiție. Astfel, reacția de formare a apei apare mai întîi ca o reacție de adiție a hidrogenului la oxigen, cu formarea unui compus foarte puțin stabil, ce se descompune, spre a da naștere apei :



În unele cazuri, produsul de adiție format este stabil și reacția se oprește la această fază, în altele ea merge mai departe. Asemenea reacții cu faze intermediare sînt foarte numeroase în chimie.

b) *Reacții de descompunere.* Apa se poate descompune, în anumite condiții, spre a da naștere la hidrogen și oxigen în stare gazoasă :

$$2H_2O = 2H_2 + O_2$$

De fapt, în aceste reacții se formează mai întîi atomi liberi de hidrogen și oxigen :

$$H_2O = 2H + O$$

Dar atomii de hidrogen și oxigen neputînd exista izolați, în stare liberă, se unesc între ei în molecule inactive de hidrogen și oxigen :

$$2H = H_2 \quad \text{și} \quad 2O = O_2$$

De asemenea, și clorura de amoniu se poate descompune în cele două componente moleculare ale sale :

$$NH_4Cl = NH_3 + HCl$$

Încălzind puternic oxidul roșu de mercur, acesta se descompune în mercur metalic (ce se așază ca o oglindă pe pereții eprubetei în care se face reacția) și în oxigen gazos (care poate aprinde o așchie de brad ce arde fără flacără) :

$$2HgO = 2Hg + O_2$$

c) *Reacții de substituție.* Reacțiile de substituție sînt reacții de înlocuire ; unul sau mai mulți atomi din molecula unei substanțe

iau locul unuia sau mai multor atomi din molecula altei substanțe și reciproc.

Sodiul metalic ia locul unui atom de hidrogen din apă, spre a da naștere hidroxidului de sodiu și hidrogenului gazos :

$$2H_2O + 2Na = 2NaOH + H_2$$

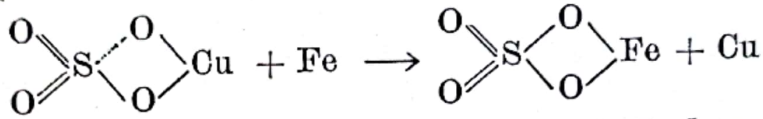
sau dacă reprezentăm ecuația cu formule dezvoltate :

$$2\,H-O-H + 2Na \longrightarrow 2Na-O-H + H_2$$

Fierul metalic introdus într-o soluție de sulfat de cupru (piatră vînătă) ia locul cuprului și dă naștere sulfatului feros :

$$CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu,$$

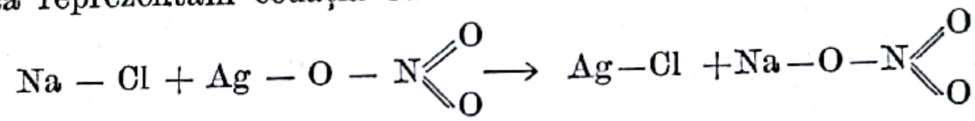
sau dacă reprezentăm ecuația cu formule dezvoltate :



O soluție de clorură de sodiu tratată cu o soluție de azotat de argint dă naștere unui precipitat alb de clorură de argint, iar în soluție rămîne azotat de sodiu :

$$NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3$$

sau dacă reprezentăm ecuația cu formule dezvoltate :



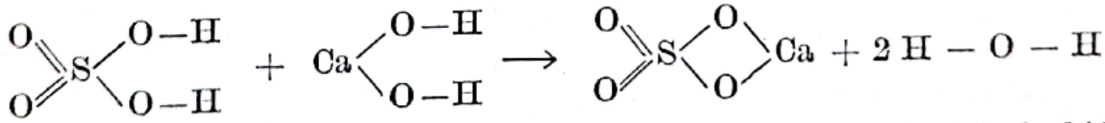
Acidul clorhidric reacționează cu hidroxidul de sodiu formînd clorura de sodiu și apa :

$$H - Cl + Na - O - H \longrightarrow Na - Cl + H - O - H$$

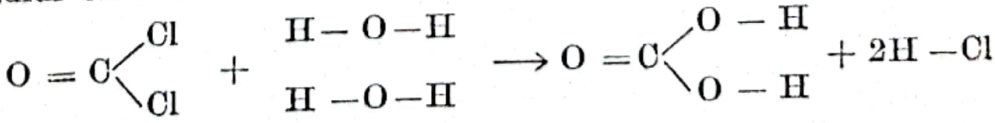
În mod analog, acidul sulfuric reacționează de exemplu cu hidroxidul de calciu, spre a da naștere sulfatului de calciu :

$$H_2SO_4 + Ca(OH)_2 = CaSO_4 + 2H_2O$$

sau dacă reprezentăm ecuația cu formule dezvoltate :

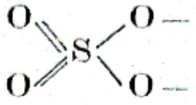


Fosgenul reacționează cu apa spre a da naștere acidului clorhidric și acidului carbonic :



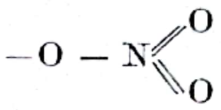
Privind mai de aproape ecuațiile de mai sus, putem observa că reacțiile corespunzătoare se petrec datorită migrării unui atom sau unui

grup de atomi, care reprezintă un fragment al moleculei, dintr-o moleculă într-alta. Astfel, în sulfatul de cupru, în sulfatul feros, în acidul sulfuric, în sulfatul de calciu, găsim neschimbată gruparea



care migrează dintr-o moleculă într-alta, comportîndu-se ca un element bivalent.

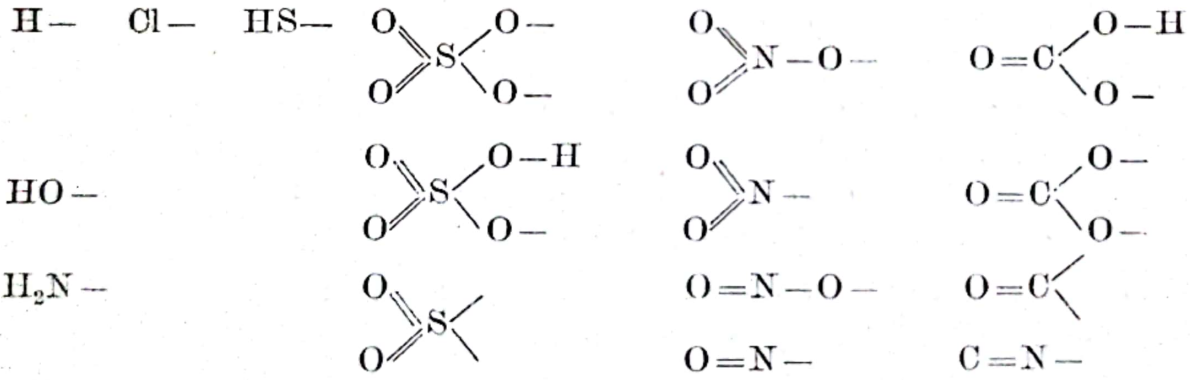
De asemenea, în apă, în hidroxidul de sodiu, în cel de calciu, găsim neschimbată gruparea —OH, numită *oxidril*, care migrează dintr-o moleculă într-alta și se comportă ca un element monovalent. Tot astfel se comportă și gruparea :



pe care o găsim în azotatul de argint și în cel de sodiu etc.

Constatăm deci că în foarte numeroase reacții chimice, una și aceeași grupare de atomi se menține neschimbată ; moleculele, reacționînd, nu se desfac deci totdeauna în atomii din care sînt alcătuite, ci în anumiți componenți, formați din grupări de atomi sau din atomi izolați, care se păstrează în substanțele ce intră în reacție și în cele rezultate din reacție ; acești componenți se comportă ca niște simpli atomi. Ei se numesc *radicali*.

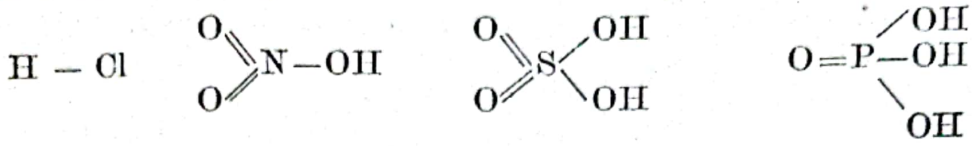
Iată cîteva exemple de radicali :



Ca și atomii, radicalii pot fi monovalenți, bivalenți etc., dar ca și atomii, ei nu pot exista izolați în stare liberă decît în unele cazuri cu totul deosebite (cum ar fi bioxidul de sulf, oxidul de carbon etc.).

d) *Funcțiuni chimice. Acizi, baze, săruri, oxizi.* Unii radicali se întîlnesc în mod constant într-un mare număr de substanțe compuse și datorită prezenței lor, toate aceste substanțe au o serie de proprietăți caracteristice și comune. Asemenea radicali s-au numit din această cauză *grupări funcționale*, iar ansamblul substanțelor ce conțin o aceeași grupare funcțională și au deci unele caractere comune, datorită

prezenței aceleiași grupări funcționale, constituie o *funcțiune chimică*. Să considerăm de exemplu următoarele substanțe



Acid clorhidric Acid azotic Acid sulfuric Acid fosforic

Toate aceste substanțe au proprietatea comună de a înroși hîrtia albastră de turnesol, de a avea gust acru, de a dezvolta hidrogen atunci cînd vin în contact cu un metal, cum este de exemplu zincul etc.; după ce o cantitate oarecare din aceste substanțe a dezvoltat sub acțiunea metalelor tot hidrogenul căruia îi poate da naștere, constatăm că toate aceste proprietăți au dispărut. Deducem de aici că aceste proprietăți se datoresc radicalului lor comun —H. Acest radical comun reprezintă deci o grupare funcțională. Toate substanțele care pun în evidență în reacțiile lor acest radical poartă numele de *acizi*.

Observăm că acest radical poate apărea în molecula unei substanțe o dată sau de mai mult ori; deosebim deci monoacizi (HCl, HNO_3), biacizi (H_2SO_4), triacizi (H_3PO_4) etc. De asemenea observăm că molecula unora dintre acizi conține oxigen (H_2SO_4), a altora însă nu (HCl, HBr, HI); primii se numesc din această cauză *acizi oxigenați* sau oxiacizi, ceilalți se numesc *acizi hidrogenați* sau hidracizi.

Pentru ușurința cunoașterii acizilor, după formula lor, s-a convenit ca hidrogenul acid să fie scris totdeauna în partea stîngă a formulei; astfel, scriind HCl, H_2S, HN_3, vom ști numai din formulă că avem de-a face cu acizii clorhidric, sulfhidric și azothidric. Dacă însă într-o formulă hidrogenul este scris în dreapta aceasta ne va spune că nu avem de-a face cu un acid, de exemplu formula amoniacului NH_3 ne spune că amoniacul nu are caracter acid.

În privința citirii s-au convenit ca toți hidracizii să se pronunțe avînd terminația -hidric, astfel vom avea
HCl = acid clorhidric, HBr = acid bromhidric, HI = acid iodhidric
H_2S = acid sulfhidric, NH_3 = acid azothidric etc.

În ceea ce privește acizii oxigenați, scrierea și pronunțarea acestora depind de cantitatea de oxigen pe care ei o au în moleculă.

S-a convenit ca acizii oxigenați cei mai importanți să se pronunțe avînd terminația -ic, astfel vom avea:

$HClO_3$	H_2SO_4	HNO_3	H_3PO_4
Acid cloric	Acid sulfuric	Acid azotic	Acid fosforic

Constatăm că la acești acizi, cantitățile de oxigen și de hidrogen variază de la unul la altul. Această variație s-a stabilit prin analiza cantitativă a acestor acizi.

Dacă avem acizi ce au un oxigen în minus, față de cei de mai sus, s-a convenit ca acești acizi să se citească cu sufixul -os, astfel:

$HClO_2$	H_2SO_3	HNO_2	H_3PO_3
Acid cloros	Acid sulfuros	Acid azotos	Acid fosforos

Scanned with OKEN Scanner

Acizii ce conțin un oxigen mai puțin în molecula lor decît acizii terminați în -os vor căpăta prefixul hipo-, iar cei ce vor avea un oxigen în plus față de acizii terminați în -ic vor avea prefixul per-, astfel :

$HClO$	H_2SO_2	HNO^*	$H_3PO_2{}^*$
Acid hipocloros	Acid hiposulfuros	Acid hipoazotos	Acid hipofosforos
$HClO_4$	H_2SO_5	HNO_4	H_3PO_5
Acid percloric	Acid persulfuric	Acid perazotic	Acid perfosforic

În unele cazuri întîlnim și acizi care au prefixul orto-, meta- sau piro. Adăugăm prefixul orto- acelor acizi ce dau naștere și la acizi meta- sau piro-; acizii meta- provin din acizii orto-, atunci cînd dintr-o moleculă de acid orto- se elimină o moleculă de apă. Astfel, acizii fosforic și arsenic pot da naștere prin eliminarea unei molecule de apă, la acizi meta-. Din acest motiv ei se vor numi :

H_3PO_4	H_3AsO_4
Acid ortofosforic	Acid ortoarsenic

Pierzînd o moleculă de apă dintr-o moleculă de acid orto-, vom obține acizii meta- :

HPO_3	$HAsO_3$
Acid metafosforic	Acid metaarsenic

Dacă însă prin încălzire din două molecule de acid se elimină o moleculă de apă, vom obține acizi ce vor avea prefixul piro-, iar terminația acidului va fi -ic sau -os, după acidul de la care am plecat :

$2\ H_2SO_4$	$H_2S_2O_7$
Acid sulfuric	Acid pirosulfuric
$2\ H_2SO_3$	$H_2S_2O_5$
Acid sulfuros	Acid pirosulfuros
$2\ H_3PO_4$	$H_4P_2O_7$
Acid fosforic	Acid pirofosforic

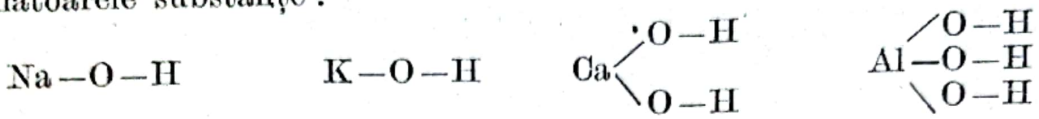
Regulile arătate mai sus în scrierea și citirea acizilor se mențin în cazul tuturor acizilor, astfel încît, cunoscînd formula acidului care are sufixul -ic, vom cunoaște imediat formulele celorlalți acizi, ce conțin în molecula lor mai mult sau mai puțin oxigen, precum și ale acizilor ce au pierdut o moleculă de apă din molecula lor.

Caracterele comune imprimate acizilor de prezența radicalului comun H— nu se manifestă însă în toate cazurile la fel de puternic. Proprietățile caracteristice datorite acestui radical sînt influențate de natura celui-

* Formulele acidului hipoazotos și hipofosforos, în realitate, sînt $H_2N_2O_2$, respectiv $H(PO_2H_2)$.

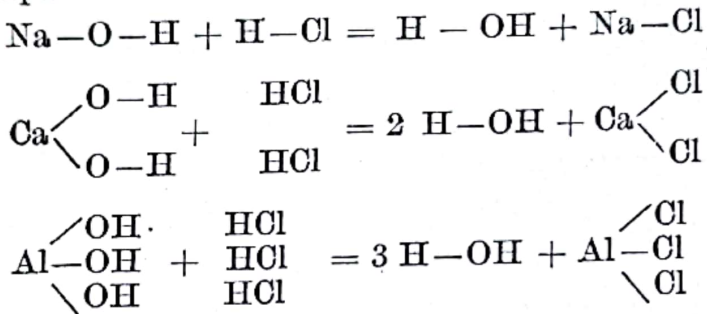
lalt component al moleculei, astfel încît în unele cazuri ele apar mai energic, în altele ele sînt mai atenuate. Deosebim din această cauză așa-numiții acizi tari și acizi slabi.

Vom vedea și în alte numeroase cazuri cum proprietățile substanțelor se datoresc nu numai naturii componenților lor moleculari, ci și influenței reciproce pe care acestea o exercită una asupra alteia. Astfel, să considerăm următoarele substanțe :



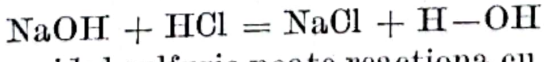
Hidroxid de sodiu Hidroxid de potasiu Hidroxid de calciu Hidroxid de aluminiu

În toate regăsim radicalul comun —OH, numit *oxidril* sau *hidroxil*. Toate aceste substanțe au proprietatea comună de a reacționa cu acizii, spre a forma apa :

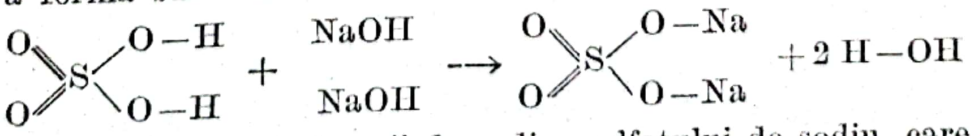


Această proprietate comună este datorită deci radicalului oxidril, iar substanțele de tipul celor de mai sus poartă numele de *baze* sau *hidroxizi*. Proprietățile radicalului oxidril sînt influențate însă de natura celuilalt component molecular ; astfel, hidroxizii de sodiu, potasiu, calciu și alții au în soluție apoasă un gust leșietic arzător și albăstresc hîrtia roșie de turnesol ; hidroxidul de aluminiu, aproape insolubil în apă, nu mai poate manifesta aceste caractere. Ca și în cazul acizilor, vom deosebi și aici, după intensitatea cu care se manifestă proprietățile radicalului oxidril, baze tari și slabe. De asemenea, după numărul radicalilor oxidril pe care îi pot pune în reacție, deosebim *monobaze*, *dibaze*, *tribaze* și *polibaze*.

Ca produs al reacției dintre un acid și o bază se mai formează, alături de apă, o altă substanță, care poartă numele de *sare*. Astfel, hidroxidul de sodiu și acidul clorhidric reacționează spre a da naștere clorurii de sodiu, numită și sare de bucătărie :



În mod analog, acidul sulfuric poate reacționa cu hidroxidul de sodiu, spre a forma sulfatul de sodiu :



Sărurile de tipul clorurii de sodiu, sulfatului de sodiu, care nu mai au nici caracter acid, nici bazic, se numesc săruri neutre, iar reacția lor

de formare se numește reacție de neutralizare a acizilor cu bazele și reciproc.

S-a convenit ca sărurile provenite din hidracizi să se citească cu sufixul -ură, cînd în molecula lor nu conțin oxigen :

$NaCl$	KBr	Na_2S	Mg_3N_2
Clorură de sodiu	Bromură de potasiu	Sulfură de sodiu	Azotură de magneziu

Pentru sărurile care provin de la acizii oxigenați, citirea lor se va face după cum urmează :

Tabelul 8

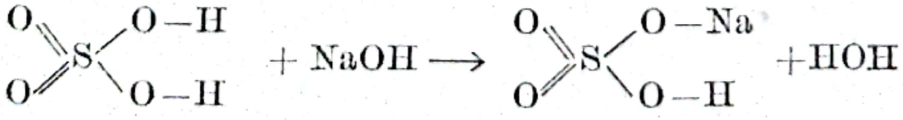
Acidul de la care provine sarea		Modul de citire a sării	
Sufixul	Prefixul	Sufixul	Prefixul
-ic	-	-at	-
-os	-	-it	-
-ic	per-	-at	per-
-os	hipo-	-it	hipo-

Astfel vom avea :

Na_2SO_4	$NaClO_3$	$NaNO_3$	Na_3PO_4
Sulfat de sodiu	Clorat de sodiu	Azotat de sodiu	Fosfat de sodiu
Na_2SO_3	$NaClO_2$	$NaNO_2$	Na_3PO_3
Sulfit de sodiu	Clorit de sodiu	Azotit de sodiu	Fosfit de sodiu
Na_2SO_5	$NaClO_4$	$NaNO_4$	Na_3PO_5
Persulfat de sodiu	Perclorat de sodiu	Perazotat de sodiu	Perfosfat de sodiu
Na_2SO_2	$NaClO$	$NaNO$*	Na_3PO_2*
Hiposulfit de sodiu	Hipoclorit de sodiu	Hipoazotit de sodiu	Hipofosfit de sodiu

La fel, sărurile provenite de la acizii cu prefixul meta- și piro- vor căpăta și ele aceste prefixe.

În cazul neutralizării unui diacid, triacid cu o monobază, reacția poate trece printr-o fază intermediară, în care numai unul din radicalii de hidrogen este neutralizat :



Se formează și în acest caz o sare care însă mai posedă un radical al hidrogenului capabil de a se neutraliza și are deci caracter acid ; ase-

* Na_3PO_2 și $NaNO$ nu s-au putut obține pînă în prezent.

menea săruri se numesc *săruri acide*, iar în cazul de mai sus s-a format sulfatul acid de sodiu. Sărurile acide mai pot fi pronunțate prin adăugarea prefixului bi-, ca de exemplu :

$NaHSO_4$	$NaHSO_3$	$NaHCO_3$
Bisulfat de sodiu	Bisulfit de sodiu	Bicarbonat de sodiu

În foarte multe cazuri, la încălzirea sărurilor acide, se obțin săruri pirc-, adică, ca și în cazul acizilor, din două molecule de sare acidă se pierde o moleculă de apă, astfel :

$$2\,NaHSO_4 = Na_2S_2O_7 + H_2O$$

Bisulfat de sodiu — Pirosulfat de sodiu

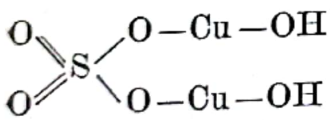
$$2\,KHSO_3 = K_2S_2O_5 + H_2O$$

Bisulfit de potasiu — Pirosulfit de potasiu (numit și metabisulfit)

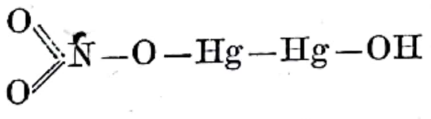
$$2\,Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O$$

Fosfat acid de sodiu — Pirofosfat de sodiu

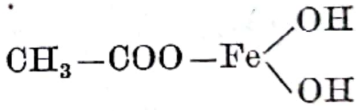
De asemenea, în cazul neutralizării unei polibaze cu un monoacid sau chiar cu un poliacid, se poate forma intermediar o sare, în constituția căreia se mai găsesc grupări oxidrilice capabile de a reacționa ulterior cu acizii. Astfel de săruri se numesc *săruri bazice.*



Sulfat bazic de cupru



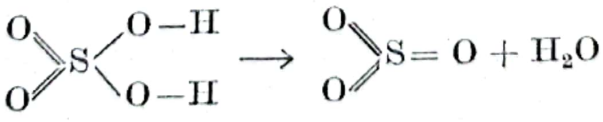
Azotat bazic de mercur



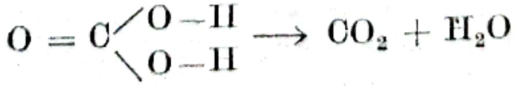
Acetat bazic de fier

Supunînd acizii oxigenați sau bazele acțiunii căldurii, la temperaturi înalte, ei se descompun cu eliminare de apă și formează o substanță ce poartă numele de *oxid*; oxizii formați prin descompunerea acizilor se mai numesc și oxizi acizi sau *anhidride*, iar cei formați prin descompunerea bazelor se numesc *oxizi bazici.*

Astfel, acidul sulfuric se poate descompune cu formare de trioxid de sulf sau anhidridă sulfurică :



La fel acidul carbonic se descompune chiar la temperatura ordinară, cu formare de bioxid de carbon sau anhidridă carbonică :



De asemenea, hidroxidul de aluminiu dă naștere la cald trioxidului de aluminiu:

$$\begin{matrix} HO\diagdown \\ HO-Al \\ HO\diagup \end{matrix} + \begin{matrix} \diagup OH \\ Al-OH \\ \diagdown OH \end{matrix} \longrightarrow O = Al - O - Al = O + 3\,H_2O$$

Oxizii deci sînt compușii elementelor cu oxigenul și se pot forma în cele mai multe cazuri prin combinarea directă a elementelor cu oxigenul, reacția purtînd numele de *oxidare*; astfel, bioxidul de carbon se poate obține prin arderea carbonului cu oxigenul din aer:

$$C + O_2 = CO_2$$

De asemenea, trioxidul de aluminiu se poate obține prin arderea aluminiului metalic în oxigen:

$$4\,Al + 3\,O_2 = 2\,Al_2O_3$$

Cei mai mulți oxizi se pot combina cu apa spre a reface acidul sau baza, astfel trioxidul de sulf, unindu-se cu apa, dă naștere acidului sulfuric:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

În mod analog, oxidul de calciu (varul nestins), dă naștere hidroxidului de calciu (varul stins):

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

Aceste reacții poartă numele de *reacții de hidratare*.

Oxizii acizi se pot uni cu oxizii bazici; se formează în acest caz o sare, ca și atunci cînd un acid neutralizează o bază.

Astfel, anhidrida sulfurică se combină cu oxidul de calciu, spre a da naștere sulfatului de calciu:

$$SO_3 + CaO = CaSO_4$$

În mod analog, un oxid acid poate reacționa cu o bază, iar un oxid bazic poate reacționa cu un acid; se formează și în aceste cazuri o sare, alături de apă. Astfel, sulfatul de calciu se mai poate forma din acțiunea trioxidului de sulf asupra hidroxidului de calciu, sau din acțiunea acidului sulfuric asupra oxidului de calciu:

$$SO_3 + Ca(OH)_2 = CaSO_4 + H_2O$$
$$H_2SO_4 + CaO = CaSO_4 + H_2O$$

3. CALCULE STOICHIOMETRICE

Am văzut la studiul echivalenților chimici ai elementelor că acele calcule care ne permit să stabilim echivalentul chimic al unui element, cînd îl cunoaștem pe acela al altui element, se numesc *calcule stoichiometrice*. Aceste calcule sînt deosebit de importante și au mari aplicații atît în sinteza cît și în analiza chimică. Cunoscînd relația dintre echivalentul chimic al unui element și greutatea sa atomică pe de o parte, precum și relația dintre greutatea atomică și cea moleculară sau volumul molecular

al unei substanțe simple sau compuse pe de altă parte, vom înțelege ușor de ce atunci cînd cunoaștem formulele substanțelor și greutățile atomice ale elementelor componente, este ușor să calculăm cantitățile în greutate ale substanțelor ce iau parte la o reacție chimică oarecare. Cîteva exemple ne vor arăta mai bine importanța acestor calcule stoichiometrice, care, aplicate mai întîi la stabilirea echivalentului chimic al elementelor, s-au generalizat și pot fi utilizate pentru toate reacțiile chimice.

E x e m p l u l 1. Cîți litri de oxigen (măsurați la 0° și 760 mm) ne trebuie pentru a obține 500 g apă? Știm că apa se formează conform ecuației :

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$$

Făcînd suma greutăților moleculare, avem :

$$4 + 32 = 36$$

Deci, dacă la 36 g apă corespund 32 g oxigen
la 500 g „ „ x „ „

x = 444,44 g oxigen

Dacă 32 g oxigen ocupă un volum de 22,4 l (la 0° și 760 mm)
444,44 g „ „ „ „ y l

y = 311,108 l

Pentru a obține 500 g apă avem deci nevoie de 311,108 l oxigen.

E x e m p l u l 2. Cît calcar (carbonat de calciu) se găsește într-un teren, dacă acidul clorhidric poate pune în libertate din 1 g pămînt un volum de 20 cm³ bioxid de carbon (măsurat la 20° și 730 mm) și dacă tot acest bioxid de carbon aparține numai calcarului?

20 cm³ bioxid de carbon (măsurați la 20° și 730 mm) ocupă la 0° și 760 mm un volum de :

$$V_0 = \frac{PV}{P_0(1 + \alpha t)} = \frac{20 \times 730}{760\,[1 + (0{,}003667 \times 20)]} = 17{,}89\ cm^3 CO_2$$

Pe de altă parte, reacția de descompunere a carbonatului de calciu cu ajutorul acidului clorhidric este următoarea :

$$CaCO_3 + 2\,HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

Deci unei molecule de bioxid de carbon îi corespunde o moleculă de carbonat de calciu. Știind că greutatea moleculară a bioxidului de carbon este 44, a carbonatului de calciu 100 și că o moleculă-gram din orice gaz, măsurat la 0° și 760 mm, ocupă volumul molecular de 22,4 l, vom avea :

dacă la o moleculă de CO_2 corespunde o moleculă de $CaCO_3$
atunci la 44 g CO_2 vor corespunde 100 g
sau dacă la 22 400 cm³ CO_2 corespund 100 g
atunci la 17,89 cm³ „ „ x g

x = 0,0798 g

În 1 g pămînt ce dezvoltă 20 cm³ bioxid de carbon (măsurați la 20° și 730 mm), se găsesc deci 0,0798 g calcar.

Scanned with OKEN Scanner

STUDIUL SOLUȚIILOR

I. NOȚIUNI PRELIMINARE

Cînd într-un mediu oarecare este repartizată o altă substanță sub formă de particule fine, zicem că aceasta este dispersată. Astfel, în aer, moleculele de oxigen și cele de azot se găsesc separate, dispersate unele într-altele, în apa mărilor se găsesc dispersate diferite săruri, mai ales clorura de sodiu, în lapte se găsește dispersat sub formă de particule fine untul, iar în sînge sînt dispersate globulele roșii.

Particulele dispersate pot avea diferite mărimi. Avem trei feluri de dispersiuni, după mărimea particulelor dispersate :

— *dispersiuni mecanice*, în care particulele dispersate au mărimi mai mari de 100 m μ;

— *dispersiuni coloidale*, în care mărimea particulelor dispersate este cuprinsă între 1 și 100 m μ; astfel de dispersiuni dau naștere soluțiilor coloidale ;

— *dispersiuni moleculare*, în care mărimea particulelor dispersate este sub 1 m μ; acest fel de dispersiune formează soluțiile moleculare, care poartă și denumirea de soluții adevărate sau *soluții*.

În capitolul de față tratăm numai despre soluțiile moleculare, urmînd ca despre celelalte să vorbim mai tîrziu.

Prin soluție înțelegem sistemul format dintr-o singură fază și mai multe specii de molecule. Specia de molecule ce se află în exces se numește *dizolvant*, iar specia de molecule ce este în cantitate mai mică constituie *substanța dizolvată*.

Cînd diferitele specii de molecule nu se pot amesteca între ele în orice proporții, deci cînd au o *limită de solubilitate* (de exemplu, clorura de sodiu în apă nu poate da naștere în orice proporții unei singure faze, ea are o limită de solubilitate), avem de-a face cu soluții propriu-zise. Sînt însă și cazuri în care diferitele specii de molecule se pot amesteca între ele în orice proporții (de exemplu, oțetul cu apa sau alcoolul cu apa). În acest caz avem de-a face cu un amestec. Deci, soluțiile propriu-zise sînt caracterizate prin existența unei limite a solubilității substanței dizolvate în dizolvant, pe cînd amestecurile nu au o limită de solubilitate.

De fapt, în vorbirea curentă, de multe ori se confundă noțiunea de soluție propriu-zisă cu noțiunea de amestec.

Pentru obținerea soluțiilor se dizolvă substanța gazoasă, lichidă sau solidă, într-un dizolvant oarecare, acesta putînd fi și el gaz, lichid sau solid.

După natura dizolvantului folosit vom avea :

Amestecuri de gaze. Gazele se amestecă între ele în orice proporții și deci ele nu vor constitui soluții propriu-zise, ci numai amestecuri de gaze.

Soluțiile lichide. În acest caz dizolvantul este un lichid, iar substanța dizolvată poate fi un gaz, lichid sau solid. Dizolvantul cel mai utilizat este apa.

Scanned with OKEN Scanner

Dizolvarea gazelor în lichide se face după următoarele legi:

— Cantitatea de gaz dizolvat în unitatea de volum (pentru o aceeaşi temperatură) este direct proporţională cu presiunea pe care o exercită gazul asupra lichidului. Aceasta este *legea lui Henry*.

— Cînd un amestec de gaze vine în contact cu un lichid, fiecare gaz se dizolvă în lichid, ca şi cum ar fi singur. Aceasta este *legea lui Dalton*.

— Coeficientul de solubilitate scade o dată cu creşterea temperaturii şi este nul cînd lichidul atinge temperatura sa de fierbere; înţelegem prin coeficient de solubilitate, cantitatea maximă de substanţă ce se dizolvă în unitatea de volum, la presiunea de o atmosferă.

Pe lîngă aceste legi, după care are loc solubilitatea gazelor în lichide, solubilitatea depinde şi de natura chimică a gazului şi a dizolvantului. Astfel, la gazele care au temperaturi de fierbere mai ridicate (cum sînt CO_2, H_2S, NH_3, HCl), natura chimică a substanţei şi a dizolvantului joacă un rol important, spre deosebire de gazele inerte (hidrogen, azot, oxigen), care au temperaturi de fierbere foarte scăzute şi la care natura chimică a gazului şi a dizolvantului nu joacă un rol important în dizolvare.

În ceea ce priveşte solubilitatea lichidelor în lichide, ele pot da naştere la soluţii propriu-zise sau la amestecuri (adică la sisteme ce se pot obţine dînd o singură fază). În cazul amestecurilor de lichide, natura chimică a dizolvantului şi a substanţei dizolvate joacă un rol important, întrucît există afinitate între acestea (apă şi alcool etilic, acid acetic şi apă etc.), iar în cazul soluţiilor propriu-zise, afinitatea dintre dizolvant şi substanţa dizolvată este mică(benzină şi apă, ulei şi apă etc.).

În genere, solubilitatea substanţelor organice este în strînsă legătură cu aşa-numitele *grupe liofile*. Acestea sînt: grupul $-OH$ al alcoolilor, grupul $-COOH$ al acizilor, grupul $=C=O$ al cetonelor, grupul $-C\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{matrix}$ al aldehidelor, grupul $-NH_2$ al aminelor etc.

Spre deosebire de aceşti radicali sînt alţii care împiedică dizolvarea substanţelor. Aceştia poartă numele de *grupe liofobe*, ca de exemplu grupele $-CH_3$, $=CH_2$, $\equiv CH$ al hidrocarburilor, grupele $-C_6H_5$, $-C_{10}H_7$, $C_{14}H_9$ etc. ale hidrocarburilor aromatice, precum şi derivaţii halogenaţi şi nitraţi ai hidrocarburilor.

Solubilitatea substanţelor organice este în strînsă legătură cu numărul grupelor liofile şi liofobe din molecula compusului.

În ceea ce priveşte solubilitatea substanţelor solide, ea depinde în primul rînd de natura substanţei dizolvate şi de natura dizolvantului; şi aici găsim grupări liofile, care ajută dizolvarea şi grupări liofobe, care împiedică dizolvarea. Aceasta în cazul dizolvării substanţelor organice. În privinţa dizolvării substanţelor anorganice, în multe cazuri nu se remarcă o regulă generală. Astfel, toate halogenurile de argint sînt insolubile, cu excepţia fluorurii de argint, care este solubilă în apă; tot astfel, nitraţii şi nitriţii sînt toţi solubili în apă. Nitriţii alcalini sînt mai solubili decît nitraţii, cu excepţia azotatului de argint, care este mult mai solubil decît azotitul de argint. În genere, substanţele dure, care au deci o coeziune mare, sînt insolubile în toate lichidele (sticla, diamantul, corindonul

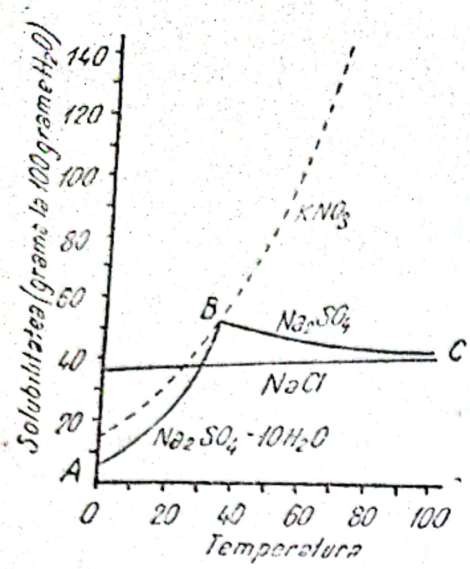


Fig 3 — Curba de solubilitate (după *B. Necrasov*)

etc.); cu toate acestea, grafitul, care este moale, este tot atît de insolubil ca și diamantul.

Amestecurile în care și dizolvantul și substanța dizolvată sînt solide se numesc *soluții solide*. O astfel de soluție este sticla.

După gradul lor de saturare avem:

Soluții saturate și nesaturate. Cînd într-un dizolvant introducem cantitatea maximă de substanță ce se poate dizolva spunem că am preparat o soluție saturată. Soluțiile care conțin o proporție mai mică de substanță dizolvată sînt soluții nesaturate. Cantitatea maximă de substanță ce se poate dizolva într-un dizolvant la o temperatură oarecare constituie *gradul de saturare*, denumit și *coeficientul de solubilitate*. Cantitatea de substanță dizolvată depinde de presiune, dar mai ales de temperatură și deci la dizolvarea substanțelor se va arăta totdeauna și temperatura sau presiunea la care s-a făcut dizolvarea.

Dacă înscriem pe un grafic variația coeficientului de solubilitate în raport cu temperatura, vedem că în genere solubilitatea maximă a substanțelor crește o dată cu creșterea temperaturii; acesta este cazul azotaților. Sînt însă și cazuri în care solubilitatea substanțelor crește foarte puțin o dată cu creșterea temperaturii (aproape de loc); acesta este cazul clorurilor alcaline (NaCl, KCl). Sînt însă unele cazuri în care solubilitatea substanțelor crește cu temperatura pînă la o anumită temparatură, ca după aceea să avem o scădere a solubilității cu temperatura; acesta este cazul sulfatului de sodiu sau al sulfatului de zinc și se datorește faptului că substanța dizolvată, la punctul în care solubilitatea începe să scadă, are o altă compoziție chimică decît înainte de această temperatură. Astfel, de la 0° pînă la 32,6° solubilitatea sulfatului de sodiu crește o dată cu creșterea temperaturii așa cum rezultă din figura 3 și compoziția sulfatului de sodiu sub 32,6° este $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$. Peste temperatura de 32,6, solubilitatea sulfatului de sodiu scade o dată cu creșterea temperaturii după curba BC și aceasta se datorește faptului că peste această temperatură, avem de-a face cu sulfat de sodiu fără apă de cristalizare. Curbele care reprezintă variația coeficientului de solubilitate o dată cu temperatura poartă numele de *curbe de solubilitate*, iar temperatura la care o substanță își schimbă felul ei de a se dizolva (cum este 32,6° pentru sulfatul de sodiu) poartă numele de temperatură sau *punct de tranziție*.

Soluții suprasaturate. Prin răcirea unei soluții saturate la o anumită temperatură, substanța dizolvată se va depune sub formă de cristale la fundul soluției. Același fenomen are loc dacă se evaporă soluția, excesul de substanță se depune sub formă de cristale la fundul soluției.

Scanned with OKEN Scanner

In unele cazuri însă, prin răcirea unor soluții saturate, excesul de substanță nu formează o a doua fază și deci soluția păstrează o cantitate de substanță dizolvată mai mare decît o indică curba de solubilitate a substanței pentru această temperatură. Aceste soluții se numesc *soluții suprasaturate*. Acest fenomen are loc cu soluțiile de sulfat de sodiu, tiosulfat de sodiu și acetat de sodiu etc.

Dacă în astfel de soluții suprasaturate se introduce un cristal din substanța dizolvată sau dintr-o substanță izomorfă cu aceasta, suprasaturarea încetează, se depune excesul de substanță și soluția devine saturată.

Punct eutectic și amestecuri refrigerente. Prin răcirea unei soluții concentrate (nu saturate), la o anumită temperatură, constatăm că o parte din dizolvant trece în stare solidă, răcind soluția care devine mai concentrată. Dacă răcim mai departe soluția, o altă cantitate de dizolvant se va solidifica și așa mai departe, pînă la o anumită temperatură, cînd se vor solidifica și dizolvantul și soluția dizolvată. Temperatura de solidificare (congelare) a amestecului de dizolvant și substanța dizolvată poartă numele de temperatură de eutecție sau *punct eutectic*. La punctul eutectic, toată soluția de sare în apă se prinde în masă, formînd un amestec de gheață și sare. O dată atins punctul eutectic, temperatura rămîne constantă, pînă cînd toată soluția cristalizează. Existența punctului eutectic explică proprietățile amestecurilor refrigerente și în special ale celor formate din gheață și sare. Amestecurile refrigerente folosesc căldura de dizolvare a substanței dizolvate sau căldura de topire în cazul gheții.

Dacă amestecăm gheața cu sare de bucătărie la 0° nu se stabilește un echilibru între aceste două solide; din această cauză se topește mai întîi gheața, fenomen ce are loc cu absorbție de căldură, pe care o ia din mediul înconjurător și deci temperatura va scădea. În apa ce s-a format prin răcirea gheții se va dizolva sarea de bucătărie, fenomen care se face tot cu absorbție de căldură, ce va fi luată tot din mediul înconjurător și deci temperatura va scădea și mai mult. Scăderea temperaturii nu va depăși însă punctul eutectic. Dintre amestecurile refrigerente cele mai utilizate în laborator și industrie sînt : amestecul format din 2 părți gheață pentru 1 parte sare folosit la prepararea înghețatei sau amestecul format din 30 părți în greutate azotat de sodiu, 50 părți azotat de amoniu, 1 parte clorură de amoniu, amestecat cu apă în proporție de 1 : 1, sau amestecul format din 2 părți clorură de amoniu, 3 părți carbonat de sodiu și 6 părți apă, care poate scădea temperatura soluției cu 30°.

Raportul dintre cantitatea de substanță dizolvată și cantitatea de soluție se numește *concentrație*. Ea se poate exprima în mai multe moduri și anume : concentrație în volum și concentrație în greutate. Concentrația în volum ne dă raportul dintre cantitatea de substanță dizolvată în unitatea de volum (1, 100, 1 000 cm^3) de soluție, iar concentrația în greutate ne dă raportul dintre cantitatea de substanță dizolvată la unitatea de greutate (1, 100, 1 000 g) de soluție.

Concentrația soluțiilor mai poate fi exprimată și molecular, dînd în acest caz naștere soluțiilor molare și normale.

Soluțiile molare. Dacă dizolvăm un mol dintr-o substanță oarecare într-o cantitate de dizolvant, astfel măsurată încît să se formeze 1 l de soluție, obținem o soluție molară. Putem prepara deci astfel de soluții molare, dacă dizolvăm o moleculă-gram în cantitatea de apă necesară ca să se obțină 1 000 cm^3 soluție : 58,5 g NaCl, 40 g NaOH, 36,46 g HCl, 74 g $Ca(OH)_2$, 98 g H_2SO_4.

Toate aceste soluții, conținînd un mol de substanță dizolvată la 1 l, sînt echimoleculare.

Soluțiile normale. Știm că în reacția de neutralizare a acidului sulfuric cu hidroxidul de sodiu, hidrogenul din acidul sulfuric este înlocuit de sodiu, conform ecuației :

$$H_2SO_4 + 2\ NaOH = Na_2SO_4 + 2\ H_2O$$

sau în grame :

$$98 \quad + 2 \times 40 \quad = 142 + 2 \times 18$$

Știind că sodiul are greutatea atomică 23, putem observa în această ecuație că la 98 g (un mol) acid sulfuric corespund 46 g (2 atomi-gram) sodiu.

Cum însă valoarea 46 reprezintă de două ori echivalentul sodiului, se înțelege ușor că greutatea acidului sulfuric în grame, ce corespunde unui singur echivalent de sodiu, va fi 49.

Greutatea în grame dintr-o substanță compusă corespunzătoare echivalentului chimic al unui element oarecare se numește *greutate echivalentă*. În cazul nostru, 49 g acid sulfuric va fi greutatea echivalentă a acestui acid.

Dizolvînd o cantitate de substanță oarecare, corespunzătoare greutății sale echivalente, într-o cantitate de dizolvant, astfel măsurat încît să formeze 1 l soluție, se obține o soluție normală. Astfel de soluții normale se obțin dizolvînd în cantitatea de apă necesară, ca să formeze 1 000 cm^3 soluție, următoarele : 58,5 g NaCl, 40 g NaOH, 36,45 g HCl, 37 g $Ca(OH)_2$, 49 g H_2SO_4.

Toate aceste soluții conținînd la litru greutatea echivalentă a unei substanțe dizolvate, sînt echivalente.

Cum greutățile moleculare sînt fie egale cu greutățile lor echivalente, fie multipli prin numere întregi ai acestora, se înțelege ușor că o soluție molară are o concentrație egală cu aceea a unei soluții echivalente (în cazul monoacizilor, monobazelor și al sărurilor lor reciproce), sau un multiplu întreg al acesteia. Astfel, 98 g acid sulfuric în 1 000 cm^3 soluție apoasă formează o soluție molară, iar 49 g acid sulfuric în 1 000 cm^3 soluție apoasă formează o soluție normală.

Cum soluțiile normale conțin greutăți echivalente de substanță, se înțelege ușor că reacțiile ce se petrec între substanțele dizolvate sub formă de soluții normale, se fac în volume egale de soluții. Rezultă din cele de mai sus că, cu ajutorul unei soluții normale, putem afla ușor cantitatea de substanță conținută într-o altă soluție, dacă cele două substanțe reacționează între ele și dacă putem recunoaște printr-un mijloc oarecare sfîrșitul reacției.

Scanned with OKEN Scanner

Un exemplu va lămuri mai bine; să presupunem că voim să aflăm cît hidroxid de sodiu se află într-o soluție oarecare, servindu-ne de o soluție de acid clorhidric normală. Pentru aceasta, luăm de exemplu 10 cm^3 din soluția de hidroxid de sodiu și îi adăugăm picătură cu picătură atîta soluție normală de acid clorhidric, pînă cînd reacția de neutralizare este terminată, adică pînă cînd totalitatea hidroxidului de sodiu a reacționat cu acidul clorhidric sau cu alte cuvinte pînă cînd toată baza a fost neutralizată de acid [1]. Să presupunem că în acest scop a fost nevoie de 34,5 cm^3 soluție normală de acid clorhidric. Știind prin definiție că la 34,5 cm^3 de soluție normală de acid clorhidric trebuie să corespundă 34,5 cm^3 soluție normală de hidroxid de sodiu, un simplu calcul stoichiometric ne arată cît hidroxid de sodiu se află în cei 10 cm^3 soluție analizată.

Dacă în 1 000 cm^3 soluție normală de NaOH se găsesc 40 g NaOH
la 34,5 „ „ „ „ „ „ „ x g „

$x = 1{,}38$ g NaOH

Deci, cei 10 cm^3 soluție analizată conțin cantitatea de hidroxid de sodiu corespunzătoare la 34,5 cm^3 de soluție normală, adică 1,38 g.

Soluțiile normale sînt foarte mult întrebuințate în labotator, pentru analize de acest fel, cu ajutorul cărora determinăm cantitatea de substanță ce se află într-o soluție oarecare. Totalitatea metodelor ce permit analiza substanțelor pe această cale constituie *analiza chimică volumetrică.*

Metode ca aceea de mai sus — care ne permit să determinăm concentrația unei soluții cu ajutorul soluțiilor acide de normalitate cunoscută — se numesc *metode acidimetrice.*

Metodele care permit determinarea concentrației unei soluții cu ajutorul unei soluții alcaline de normalitate cunoscută se numesc *metode alcalimetrice.* Cum vom vedea, analiza chimică volumetrică se împarte în mai multe capitole și anume: acidimetrie, alcalimetrie, iodometrie, manganometrie etc., după cum soluțiile de normalitate cunoscută, care sînt utilizate în determinările volumetrice sînt soluții acide, alcaline, soluții de iod, de permanganat etc.

Soluții empirice și titrate. Prepararea curentă de soluții normale este incomodă în practică, pentru că este greu să cîntărim un mol sau zecimi de mol de substanță. Din această cauză se prepară în practică, de obicei, soluții aproximativ normale, a căror concentrație însă se determină cu precizie, fie prin calcul, fie cu ajutorul unei soluții perfect normale, preparată anume în acest scop. Soluțiile acestea care nu mai sînt normale, dar a căror concentrație este totuși bine definită, se numesc *soluții empirice.*

Soluțiile normale (adică cele a căror concentrație este legată de greutatea echivalentă) și empirice (adică cele a căror concentrație, deși

[1] Știm că baza a fost neutralizată — că și-a atins punctul de neutralizare — dacă înainte de adăugarea acidului clorhidric se adaugă în soluția de hidroxid de sodiu puțină tinctură de turnesol, care provoacă albăstrirea soluției. Prin neutralizare cu acid clorhidric albăstreala dispare, iar soluția devine roșie la prima picătură de acid clorhidric adăugată după neutralizare. Spunem că turnesolul este un indicator.

Scanned with OKEN Scanner

cunoscută, nu este în legătură directă cu greutatea echivalentă) se numesc cu un cuvînt *soluții titrate*, adică soluții de concentrație cunoscută.

Fenomene termice ale dizolvării. Formarea hidraților în soluție. Apa de cristalizare. Atunci cînd dizolvăm o substanță în apă sau într-un dizolvant oarecare, totdeauna constatăm că se produce absorbție sau voltare de căldură, avînd loc și o modificare de volum.

Aceste fapte ne arată că soluțiile nu pot fi privite ca simple amestecuri mecanice. Mendeleev considera în anul 1897 că soluțiile sînt sisteme foarte apropiate de combinațiile chimice. Astfel, amestecînd alcool cu apă observăm o micșorare de volum; la dizolvarea azotatului de amoniu în apă se produce o răcire puternică, iar la dizolvarea hidroxidului de sodiu în apă, o încălzire puternică a soluției. În acest caz trebuie să admitem deci existența unor reacții chimice între substanța care se dizolvă și dizolvant:

$$NH_4NO_3 + H_2O + 6Kcal = NH_4NO_3 \cdot H_2O$$
$$NaOH + H_2O = NaOH \cdot H_2O + Kcal.$$

Cantitatea de apă ce intră în aceste ecuații poate fi una sau chiar mai multe molecule.

Corpurile care în soluții apoase primesc una sau mai multe molecule de apă se numesc *hidrați*, iar cînd dizolvantul este un alt corp decît apa, se numesc *solvați*. Deci solvații, respectiv hidrații, sînt combinații de molecule din substanța dizolvată, legate cu molecule de dizolvant. Formarea solvaților cîteodată schimbă brusc proprietățile substanței dizolvate. Astfel, iodul gazos, ca și iodul dizolvat în benzină, are culoarea violet; iodul dizolvat însă în alcool are o culoare brună-închis, datorită unei reacții chimice între moleculele de iod și cele de alcool.

Apa de hidratare este uneori atît de puternic legată de substanța dizolvată, încît chiar după evaporarea dizolvantului, ea rămîne strîns legată de cristalele astfel obținute, constituind apa de cristalizare a corpurilor solide. În chimie, hidrații se reprezintă prin alăturarea moleculelor de apă la formula cristalului:

$$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O \quad Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O \quad MgSO_4 \cdot 7\,H_2O \quad CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$$
$$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$$

În unele cazuri se pot atașa la molecula corpului respectiv alte substanțe sau radicali, constituind în toate aceste cazuri ceea ce numim *combinații complexe*. Astfel, prin atașarea amoniacului, obținem solvați ce poartă denumirea de amoniacați:

$$AgCl \cdot 2NH_3 \quad CuSO_4 \cdot 4NH_3 \quad CoCl_3 \cdot 6NH_3 \text{ etc.....}$$

2. FENOMENE DE DIFUZIUNE A SUBSTANȚELOR ÎN SOLUȚIE

Soluțiile lichide prezintă o serie de proprietăți fizice foarte importante, iar în cazul cînd sînt diluate, urmează legi perfect analoage gazelor. Din această cauză, studiul proprietăților soluțiilor a adus o serie de contribuții foarte însemnate teoriei atomice.

Dintre aceste proprietăți, caracteristice pentru soluții sînt următoarele: presiunea osmotică, coborîrea punctului de congelare, coborîrea tensiunii de vapori și ridicarea punctului de fierbere în comparație cu acela al dizolvantului pur. Pe de altă parte, soluțiile sărurilor, acizilor și bazelor au — spre deosebire de dizolvanții puri sau de soluțiile unor substanțe ca zahărul, glucoza, glicerina etc. — proprietatea de a permite trecerea curentului electric și deci de a permite descompunerea acestor săruri, acizi și baze sub acțiunea curentului electric. Din această cauză, sărurile, acizii și bazele se mai numesc și *electroliți*.

a) **Difuziunea.** Turnăm într-un vas de sticlă o soluție concentrată de sulfat de cupru și apoi, deasupra acesteia și în așa fel încît lichidele să nu se amestece, turnăm ușor un strat de apă curată. Observăm că, treptat, soluția de sulfat de cupru, care din cauza densității sale mari se menține

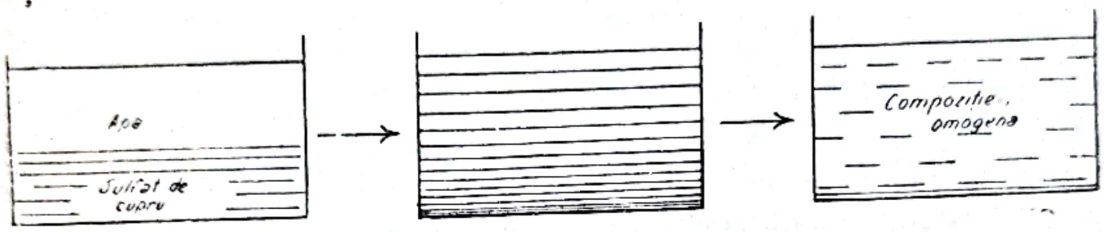


Fig. 4 — Difuziunea unei soluții de sulfat de cupru în apă

la început la fundul vasului, se răspîndește încet în apa curată de deasupra, cu tot efectul contrar al gravitației, așa încît, după mai mult timp, tot lichidul din vas are o compoziție omogenă (fig. 4).

Fenomenul care a avut loc poartă numele de *difuziune* și e stăpînit de următoarele legi:

— Iuțeala difuziunii crește o dată cu temperatura și cu concentrația soluției.

— Iuțeala difuziunii variază cu natura substanței dizolvate și anume este invers proporțională cu greutatea moleculară a substanței dizolvate.

Într-adevăr, să înlocuim în experiența de mai sus sulfatul de cupru cu o soluție ce conține sulfat de sodiu (greutatea moleculară 142) și clorură de sodiu (greutatea moleculară 58,5), în cantități echimoleculare, deci în raportul de 142 părți sulfat de sodiu față de 58,5 părți clorură de sodiu. După ce adăugăm ușor deasupra stratul de apă curată, ca în experiența precedentă, lăsăm totul în liniște cîtva timp, apoi scoatem cu ajutorul unei pipete o cantitate oarecare de lichid din partea de sus a vasului, să zicem 50 cm^3. În 20 cm^3 din acest lichid determinăm prin analiză cantitatea de clorură de sodiu conținută, iar în alți 20 cm^3 determinăm cantitatea de sulfat de sodiu; să presupunem că am găsit astfel în fiecare din cei 20 cm^3 soluție 0,880 g clorură de sodiu și 1,910 g sulfat de sodiu. Calculînd raporturile dintre cantitățile de clorură și cele de sulfat de sodiu în soluția concentrată de la început și în proba analizată mai tîrziu, găsim:

$$\frac{58,5}{142,0} = 0,412, \text{ respectiv } \frac{0,880}{1,910} = 0,460$$

Constatăm aşadar că în cazul al doilea raportul dintre cantitatea de clorură de sodiu şi cea de sulfat de sodiu din soluţie are o valoare mai mare decît în cea iniţială, ceea ce înseamnă că în stratul superior al lichidului din vas cele două săruri nu se mai găsesc în cantităţi echivalente, ci concentraţia clorurii de sodiu a crescut faţă de aceea a sulfatului de sodiu. Aşadar, clorura de sodiu a difuzat mai repede în stratul de apă

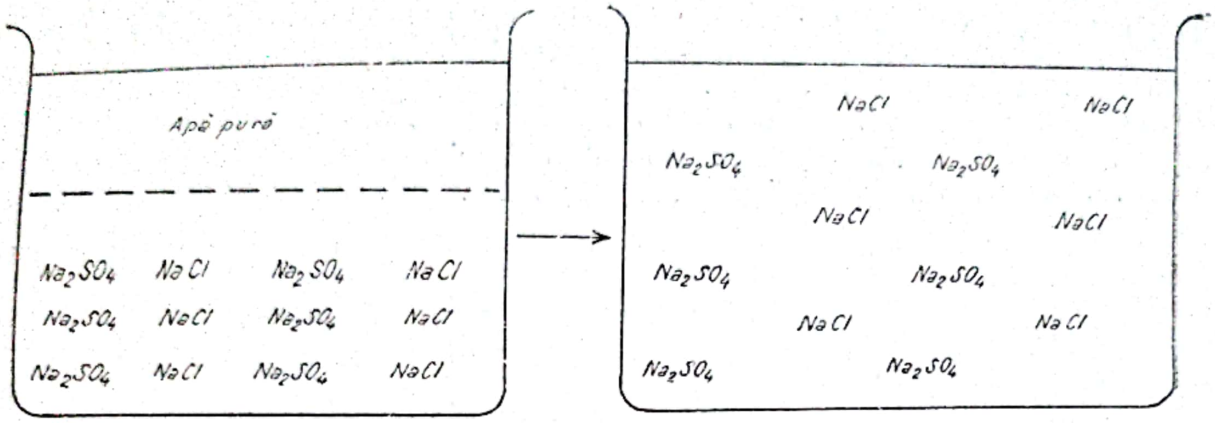


Fig. 5 — Variaţia difuziunii în raport cu greutatea moleculară

curat de deasupra decît sulfatul de sodiu, a cărui greutate moleculară este mai mare (fig. 5).

Dacă într-o experienţă analoagă turnăm în partea de jos a vasului o soluţie de albumină (albuş de ou) sau o soluţie de gumă arabică, de clei etc., vom observa în toate aceste cazuri că ascensiunea substanţelor de mai sus în apa pură este infinit mai înceată decît în cazul unei soluţii de clorură de sodiu, sulfat de sodiu, acid clorhidric, hidroxid de sodiu, permanganat de potasiu, zahăr etc.

Deosebim deci:

— substanţe cu iuţeală de difuziune mare; aceste substanţe cu greutate moleculară relativ mică se pot obţine în general foarte uşor sub formă cristalină şi au fost numite din această cauză *cristaloide*;

— substanţe cu iuţeală de difuziune foarte mică aceste substanţe — ca guma arabică, cleiul etc. — nu se obţin decît foarte greu sau de loc în stare cristalină şi au fost numite *coloide*.

Această distincţie s-a făcut prima dată de T. Graham (1861).

Difuziunea cristaloidelor este datorită mişcărilor moleculare, proprii, ale substanţelor dizolvate, pe cînd difuziunea coloizilor se datoreşte aşa-numitelor mişcări browiene, care nu sînt proprii, ci imprimate de moleculele dizolvantului[1].

[1] Dizolvînd în apă o substanţă ca albumina, cleiul etc., aceste substanţe nu se despart prin dizolvare în molecule, cum se întîmplă cu cristaloidele, ci numai în particule, constituind asociaţii ale unui mare număr de molecule. Aceste edificii greoaie nu sînt animate de o mişcare proprie, ca moleculele izolate; mişcarea lor, observată pentru prima dată de Ch. Brown, este datorită bombardamentului din partea moleculelor dizolvantului.

Între iuțeala de difuziune a cristaloidelor și aceea a coloidelor nu există însă o linie de separare precisă, această iuțeală depinzînd de greutatea moleculară a substanței dizolvate, după cum am văzut.

Pentru a explica această proprietate a substanțelor de a difuza, I. H. Van't Hoff a admis că într-o soluție adevărată (într-un mediu omogen), moleculele substanței dizolvate se comportă ca și moleculele substanțelor gazoase, pentru că se găsesc în mișcare, ca și acestea din urmă și pentru că provoacă pe pereții vasului o presiune analogă cu aceea pe care o produce o substanță gazoasă.

Această concepție nouă a fost foarte fecundă în consecințe și a permis să ne explicăm o serie de fenomene ce au loc în soluții, precum și unele fenomene de pătrundere a substanțelor în celula animală și în cea vegetală.

b) **Dializa.** Reținem din cele de mai sus că substanțele cristaloide — ca sarea, zahărul, ureea etc. — deși au iuțeli de difuziune diferite, difuzează totuși foarte ușor, spre deosebire de substanțele coloide, care au o putere de difuziune aproape nulă. Mai mult încă, puterea de difuziune a cristaloidelor (a substanțelor cu greutate moleculară mică) este atît de mare, încît acestea pot străbate ușor chiar o membrană vegetală sau animală, ca pergamentul, băşica de bou etc. În aceste condiții, nici un coloid nu mai poate difuza, membranele de mai sus fiind impermeabile pentru coloizi. Fenomenul acesta de difuziune printr-o membrană vegetală, animală sau artificială ar putea servi deci la separarea substanțelor cristaloide de cele coloide. T. Graham este primul care a realizat acest lucru, punînd soluția unui amestec de substanțe cristaloide și coloide într-un vas, al cărui fund este format dintr-o membrană de felul celor amintite, introducînd apoi acest vas în altul mai mare, ce conține apă distilată, în așa fel încît nivelul celor două lichide să fie același. Se constată că după cîtva timp substanțele cristaloide au străbătut membrana, trecînd din vasul interior în cel exterior, astfel încît concentrația în cristaloide a ambelor lichide este aceeași. Primenind apa din vasul exterior, se poate îndepărta cu timpul toată cantitatea de cristaloide din vasul interior (fig. 6).

Acest vas interior, prevăzut cu o membrană poroasă, se numește *dializor*, iar operația de separare a cristaloizilor de coloizi, pe această cale, se numește *dializă*.

c) **Osmoza.** Fenomenul de difuziune printr-o membrană, văzut mai sus, se numește osmoză. De fapt, fenomenul nu constă numai într-o simplă difuziune a unui cristaloid printr-o membrană poroasă, într-un dizolvant pur, ci este de natură mai complicată, după cum rezultă din următoarea experiență.

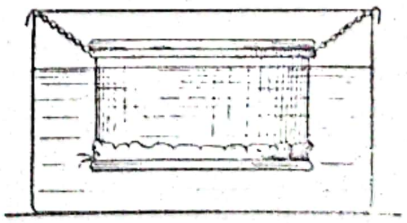


Fig. 6 — Dializor

Într-un cristalizator cu apă distilată se introduce o pîlnie cu coadă lungă, răsturnată, a cărei gură este închisă cu o membrană de pergament, iar pîlnia se umple cu o soluție de zahăr (fig. 7, *a*).

Vom constata după cîtva timp, că nivelul lichidului din coada pîlniei se ridică

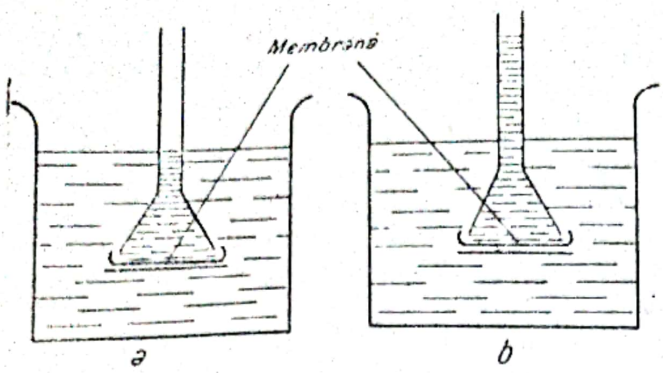


Fig. 7 — Osmoza printr-o membrană permeabilă

(fig. 7, *b*), ceea ce înseamnă că apa din cristalizator pătrunde în pîlnie prin membrană; în același timp însă, apa din cristalizator se îndulcește, indicînd că și zahărul a trecut prin membrană. A avut deci loc în acest caz un dublu curent; ascensiunea lichidului în coada pîlniei nu este decît rezultatul a două procese antagoniste de difuziune, unul mai puternic, care se numește *endosmoză*, al doilea mai slab, *exosmoză* sau *diosmoză*. După cîtva timp, mișcarea de ascensiune în coada pîlniei se oprește la un anumit nivel, apoi lichidul începe să coboare încet, încet[1].

Și în această experiență avem de-a face tot cu fenomenul de difuziune, dar prezența membranei, interpusă între soluția cristaloidului și apa pură, a tulburat în mod trecător mersul fenomenului. Rolul pe care-l joacă membrana în acest caz este deosebit de important.

Se cunosc însă și membrane care nu sînt permeabile decît numai pentru dizolvant, nu și pentru substanța dizolvată, deși acesta este un cristaloid. Cu acest fel de membrane, procesul de difuziune nu mai poate avea loc decît într-un singur sens, din care cauză aceste membrane s-au numit semipermeabile.

Din tendința moleculelor dizolvate de a se împrăștia indefinit prin difuziune, rezultă ceea ce numim *presiune osmotică*, analogă cu forța elastică a gazelor.

Se înțelege de la sine că se poate pune mai bine în evidență presiunea osmotică a unei soluții, dacă facem experiența precedentă cu o membrană

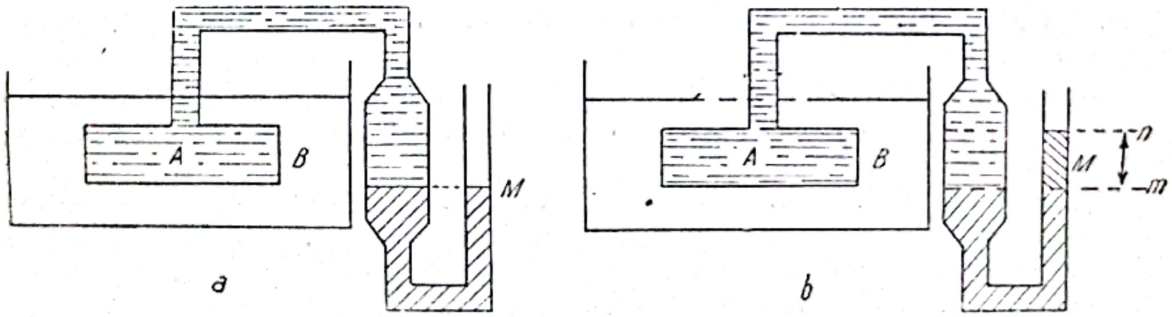


Fig. 8 — Măsurarea presiunii osmotice

semipermeabilă. Pentru aceasta, cufundăm un vas semipermeabil A, conținînd soluția unui cristaloid (zahăr), într-un alt vas B, ce conține dizolvantul pur (fig. 8, *a*).

[1] În momentul cînd lichidul a atins în tub nivelul maxim, există un echilibru între forța care face ca apa să pătrundă din exteriorul în interiorul pîlniei și între gravitatea a cărei acțiune caută să împiedice ridicarea lichidului.

În același timp punem în comunicație vasul semipermeabil cu un manometru cu mercur M, printr-un tub umplut și el cu soluția cristaloidului; manometrul, servind la măsurarea presiunii osmotice, se numește din această cauză *osmometru*.

După cîtva timp vom constata (fig. 8, *b*) că în osmometru se stabilește o diferență de nivel *m n* a coloanei de mercur din cele două brațe ale sale; această diferență de nivel măsoară presiunea osmotică a soluției la temperatura la care se face experiența. Membrana fiind semipermeabilă, adică permițînd numai intrarea dizolvantului în vasul interior, nu și ieșirea cristaloidului în vasul exterior, coloana de mercur o dată ridicată nu se mai coboară și indică forța care o silește să stea ridicată și pe care am numit-o presiune osmotică.

Pentru prima dată acest fenomen a fost studiat experimental de W. Pfeffer; pe baza observațiilor experimentale făcute de acesta cu ajutorul vasului descris mai sus, numit vasul lui Pfeffer, I. H. Van't Hoff a reușit să stabilească *legile osmozei* și să dovedească analogia soluțiilor diluate cu gazele.

Regăsirea legii lui Boyle-Mariotte la soluții. La o temperatură constantă, înălțimea pînă la care se ridică mercurul în vasul lui Pfeffer variază cu concentrația inițială a soluției.

Cu cît această concentrație crește, cu atît ascensiunea (presiunea osmotică) este mai mare și invers; presiunea osmotică este deci direct proporțională cu concentrația soluției. Fiind direct proporțională cu concentrația soluțiilor (cu cantitatea de substanță conținută în 100 cm³ de soluție), presiunea osmotică va fi invers proporțională cu volumul soluțiilor, căci concentrația soluției unei cantități date de substanță scade cu cît volumul dizolvantului crește[1]. Însemnînd cu K concentrația, cu V volumul soluției unei cantități date de substanță și cu P presiunea osmotică a acestei soluții, vom avea:

$$\frac{P}{K}=\frac{P'}{K'}=\frac{P''}{K''}=\ldots\ldots\ldots \text{sau} \frac{P}{\frac{1}{V}}=\frac{P'}{\frac{1}{V'}}=\frac{P''}{\frac{1}{V''}},$$

deci

$$PV = P'V' = P''V'' = constant \qquad (1)$$

Este întocmai expresia legii lui Boyle-Mariotte, pe care o regăsim la soluții. După cum la gaze produsul direct dintre presiune și volum la aceeași temperatură era constant, tot astfel la soluții produsul dintre volumul soluției și presiunea sa osmotică este o constantă, dacă temperatura nu variază.

Regăsirea legii lui Gay-Lussac la soluții. Tot experiența a arătat că, sub volum constant, presiunea osmotică a unei soluții crește cu temperatura și anume în același raport pentru toate substanțele dizolvate. Valoarea acestei creșteri este aproape aceeași

[1] 10 g substanță dizolavtă în 100 cm³ dă o soluție de 10%, iar în 200 cm³ dă o soluție de 5%.

cu a coeficientului de dilatare a gazelor, ceea ce permite să spunem că sub volum constant presiunea osmotică exercitată de o substanță dizolvată într-un dizolvant, crește cu 1/273 din valoarea sa inițială pentru o ridicare de temperatură de un grad.

Legea lui Gay-Lussac relativă la gaze este deci adevărată și pentru soluții, presiunea osmotică variază și ea proporțional cu binomul de dilatare $(1 + \alpha t)$, încît putem scrie și pentru soluții

$$P_t = P_0 (1 + \alpha t) \qquad (2)$$

Regăsirea ecuației generale a gazelor la soluții. Am văzut din studiul materiei în stare gazoasă că prin combinarea legii lui Boyle-Mariotte cu legea lui Gay-Lussac se obține relația :

$$PV = RT$$

numită ecuația generală a gazelor ; aceasta exprimă că produsul dintre volumul și presiunea unui gaz este proporțional cu temperatura absolută, factorul de proporționalitate R avînd valoarea 84 389.

Deoarece am regăsit în mod separat și la soluții legea lui Boyle-Mariotte și legea lui Gay-Lussac, urmează că din combinarea acestor două legi vom obține și pentru soluții o relație analogă :

$$PV = KT \qquad (3)$$

În cazul soluțiilor, această relație exprimă că pentru o concentrație dată, adică atunci cînd volumul V este constant, presiunea osmotică a unei soluții este proporțională cu temperatura absolută.

Analogia dintre proprietățile materiei în stare gazoasă și acelea în stare de soluție diluată este atît de mare, încît chiar valoarea constantei K din relația (3) a soluțiilor este foarte apropiată de valoarea constantei R a gazelor.

Legile gazelor regăsite la soluții, așa cum am văzut mai sus, au fost rezumate și exprimate de Van't Hoff în modul următor : *presiunea osmotică a unei soluții este egală cu presiunea osmotică care ar exercita-o substanța dizolvată, dacă la temperatura experienței ar fi în stare gazoasă și ar ocupa un volum egal cu acela al soluției.*

Regăsirea legii lui Avogadro la soluții ; soluții izotonice. Am văzut că pentru a da o explicație legii lui Boyle-Mariotte și legii lui Gay-Lussac, Avogadro, a ajuns la concluzia — ce a exprimat-o sub formă de ipoteză, devenită apoi lege — că volume egale de gaze diferite, luate în aceleași condiții de temperatură și presiune, conțin același număr de molecule.

Pentru motivul că legea lui Boyle-Mariotte și cea a lui Gay-Lussac au dus la legea lui Avogadro și pentru că aceleași legi au fost regăsite la soluții, urmează în mod logic că și legea lui Avogadro trebuie regăsită la soluții, într-o formă oarecare. Intr-adevăr, în cazul soluțiilor, legea lui Avogadro capătă expresia următoare : *volume egale de soluții diferite, care au aceeași presiune osmotică* (adică sînt izoosmotice sau izotonice) *și aceeași temperatură, cuprind același număr de molecule.*

Scanned with OKEN Scanner

Ipoteza lui Avogadro aplicată la soluții se mai poate exprima în felul următor : la aceeași temperatură, cînd volume egale de soluții diferite cuprind același număr de molecule (sînt soluții echimoleculare), ele au aceeași presiune osmotică.

Verificarea experimentală a acestor aserțiuni este ușor de făcut, deoarece prepararea unei soluții echimoleculare nu este prea greu de făcut. Pentru aceasta se pot utiliza soluții, conținînd fiecare, la 10 l soluție, cîte un gram-mol din următoarele substanțe (soluții decimolare) :

zahăr de trestie	$C_{12}H_{22}O_{11}$	= 342 g
glucoză	$C_6H_{12}O_6$	= 180 g
glicerină	$C_3H_8O_3$	= 92 g
uree	CH_4ON_2	= 60 g

Presiunea osmotică exercitată de aceste diferite cantități de substanțe, dizolvate în același volum de dizolvant (10 l), este egală cu presiunea unei coloane de mercur de 1793 mm înălțime sau 2,36 atmosfere.

Observăm că nici una din aceste substanțe nu este un electrolit. Într-adevăr, electroliții (săruri, acizi, baze), în afară de cîteva săruri, prezintă anomalii din punct de vedere al presiunii osmotice, după cum vom vedea mai tîrziu ; legile presiunii osmotice nu se aplică deci la acele soluții, bune conducătoare de electricitate.

De asemenea, experiența a arătat că aceste legi nu sînt valabile decît pentru soluțiile diluate ; în soluții concentrate, moleculele substanței dizolvate nu se pot mișca ușor, ele fiind împiedicate.

Tot experiența a arătat că presiunea osmotică nu depinde nici de natura nici de grosimea membranei semipermeabile și nici de natura substanței dizolvate, ci numai de numărul moleculelor, atîta timp cît între dizolvant și substanța dizolvată nu are loc o influență reciprocă (cum este cazul electroliților).

Aplicațiile osmozei. Nutriția organismelor. Mecanismul nutriției plantelor. Fenomenul osmozei este foarte important ; îl întîlnim în fenomenele de pătrundere a substanțelor în celula animală sau vegetală, fenomene care sînt definite ca fenomene de nutriție. Într-adevăr, cercetările au dovedit că substanțele organice, care alcătuiesc protoplasma oricărei celule animale sau vegetale, se fabrică în natură pe seama substanțelor minerale ce se găsesc în atmosferă, în apă și în sol. Posibilitatea aceasta de a fabrica materie organică cu ajutorul substanțelor minerale nu o au însă decît plantele verzi. Aceste plante, folosind bioxidul de carbon din aer, apa și sărurile minerale din solul pe care trăiesc, pot fabrica materie organică. Spre deosebire de plante, animalele nu pot fabrica materie organică din substanțe minerale. Din această cauză, animalele ierbivore se hrănesc pe seama plantelor, iar animalele carnivore se hrănesc pe seama celor ierbivore. Animalele iau de la plante materia organică gata fabricată și o transformă mai întîi printr-o degradare prealabilă în forme mai simple. Ulterior, cu ajutorul acestor substanțe organice mai simple, animalul își procură, pe de o parte, căldura necesară întreținerii

vieții, prin degradare oxidativă, prin mineralizarea substanțelor organice, iar pe de altă parte, materii organice complexe, necesare refacerii țesuturilor, pe care însă pînă la urmă le degradează, aducîndu-le la forme simple de substanțe minerale. Ca rezultat al degradării materiei organice în corpul animalelor apar o serie de produse minerale, ca bioxid de carbon, apă și diferite săruri minerale, pe care plantele le folosesc din nou pentru fabricarea de materie organică. În natură, materia organică apare și dispare, deci mereu prin intermediul plantelor și animalelor. Între plante și animale există prin urmare o strînsă legătură de interdependență.

Procesul acesta prin care plantele își fabrică, cu ajutorul substanțelor minerale, materia organică necesară obținerii protoplasmei celulare și deci dezvoltării organismului poartă numele de *nutriție*. Plantele își procură substanțele minerale necesare nutriției lor, pe de o parte din atmosferă (bioxid de carbon), iar pe de altă parte din solul pe care trăiesc (săruri minerale, ca fosfați, azotați, sulfați de potasiu, de calciu, de magneziu, urme de fier etc.). Din sol, plantele absorb prin perii radiculari sărurile minerale, care sînt dizolvate și formează sucul de sol. Acest fenomen de absorbție vegetală a sărurilor din soluția solului este un fenomen osmotic. Sărurile absorbite de plantă din sol constituie seva brută, care reprezintă deci totalitatea substanțelor solubile, dizolvate în sucul solului. Procesul acesta osmotic de absorbție vegetală a substanțelor minerale din sol are loc, din punct de vedere teoretic, pînă cînd se atinge o aceeași concentrație în interiorul plantei și în sucul de sol, adică pînă cînd cele două soluții devin izotonice. Cauza fenomenului de absorbție vegetală, care este un fenomen endosmotic, este datorită prin urmare diferenței de concentrație a celor două soluții separate între ele de membrana perilor radiculari și anume soluția solului și seva brută și care tind a ajunge la aceeași concentrație, a fi izotonice. Dar acest echilibru de concentrație, această izotonie a celor două soluții nu se atinge niciodată, atîta timp cît planta trăiește și se hrănește. Soarta substanțelor care au pătruns în interiorul plantei prin osmoză (soarta substanțelor din seva brută) este însă diferită. Într-adevăr, seva brută se ridică spre părțile verzi ale plantei, ducînd cu ea substanțele absorbite. Aici, în frunze, planta fabrică materia organică cu ajutorul bioxidului de carbon din aer, folosind din seva brută numai o parte a substanțelor minerale absorbite (în primul rînd substanțele azotate, fosfatice și potasice). Pe aceste substanțe planta le scoate din soluție, din seva brută, cu ajutorul lor elaborînd materia organică complexă. Rezultă de aici o scădere în concentrația azotată, fosfatică și potasică a sevei, față de aceea a soluției din sol. Rezultatul acestui dezechilibru osmotic, din cauza elaborării, este absorbția mai departe din soluția solului, prin osmoză, a substanțelor azotate, fosfatice și potasice adică numai a substanțelor sau elementelor care din cauza elaborării au ieșit din soluția sevei brute. Substanțele care nu sînt folosite la fabricarea materiei organice nu se pot acumula prin absorbție în interiorul plantei; o dată absorbite inițial, ele rămîn în seva brută în aceeași concentrație ca aceea a sucului de sol și prin urmare planta nu va mai absorbi din sol noi cantități din aceste substanțe sau elemente, care nu iau parte la elaborarea materiei organice.

Scanned with OKEN Scanner

Spunem din această cauză că planta absoarbe în cantități diferite, în mod selectiv, substanțele din sol, pentru că alege din aceste substanțe numai pe acelea pe care le folosește.

Acest proces de nutriție a plantelor pe seama substanțelor minerale din sol apare prin urmare ca un fenomen de osmoză.

d) **Coborîrea punctului de congelare al unui dizolvant prin prezența unei substanțe dizolvate — crioscopia.** Dizolvînd într-un lichid o cantitate nu prea mare dintr-o substanță oarecare astfel ca să obținem o soluție diluată și răcind apoi încet soluția, dar evitînd supratopirea, vom observa că încep să se depună cristale de dizolvant la o temperatură care totdeauna este mai scăzută decît punctul de congelare al dizolvantului pur.

Acest fenomen de coborîre a punctului de congelare a unui dizolvant sub acțiunea unei substanțe dizolvate se numește fenomen crioscopic, iar determinarea coborîrii punctului de congelare se numește *crioscopie*.

Cantitatea cu care se coboară punctul de congelare al unui dizolvant depinde de natura dizolvantului, de concentrația soluției și de greutatea moleculară a substanței dizolvate. Această coborîre depinde deci de anumite legi.

Legile crioscopiei au fost stabilite de E. R a o u l t și servesc la determinarea greutății moleculare a substanțelor în soluție, dar ca și legile presiunii osmotice, ele nu se aplică decît soluțiilor diluate ale substanțelor neelectrolite. Aceste legi sînt următoarele:

— *Pentru o aceeași substanță dizolvată, coborîrea punctului de congelare al unei soluții este proporțională cu concentrația soluției, atîta timp cît acea soluție rămîne diluată.*

Adică, însemnînd cu delta (δ) coborîrea punctului de congelare al unui dizolvant conținînd în soluție g grame substanță și cu δ' coborîrea corespunzătoare unei cantități g' din aceeași substanță dizolvată, vom avea:

$$\frac{\delta}{\delta'} = \frac{g}{g'} \qquad (1)$$

— *Pentru soluții echimoleculare de diferite substanțe dizolvate în același dizolvant, coborîrea punctului de congelare este aceeași.*

După această lege, dacă-l facem egal pe g' cu un mol M de substanță dizolvată, coborîrea δ' devine o constantă, care nu mai depinde decît de natura dizolvantului utilizat și este o valoare specifică. Ea nu depinde de natura substanței dizolvate. În aceste condiții, relația (1) devine:

$$\frac{\delta}{K} = \frac{g}{M} \qquad (2)$$

Din relația (2) se observă foarte bine că coborîrea punctului de congelare al unei soluții este invers proporțională cu greutatea moleculară a substanței dizolvate.

Determinarea constantei K ar fi foarte simplă dacă legile lui Raoult și-ar păstra valabilitatea și pentru soluții concentrate; în acest caz, ar fi fost suficient să dizolvăm în 100 g dizolvant un mol dintr-o substanță

cu greutatea moleculară cunoscută şi să măsurăm coborîrea punctului de congelare al dizolvantului, care ar fi însuşi K, deoarece dacă înlocuim în expresia (2) pe g cu M vom avea :

$$\frac{\delta}{K} = \frac{M}{M}$$

de unde

$$\delta = K$$

Cum însă legile lui Raoult nu sînt valabile pentru soluţiile concentrate, iar pe de altă parte, în multe cazuri, solubilitatea substanţelor este mai mică decît un gram-mol la 100 cm^3, în practică se lucrează cu soluţii diluate, utilizîndu-se cantităţi mici de substanţă, cu greutatea moleculară cunoscută, iar valoarea lui K se deduce din expresia (2), conform relaţiei

$$K = \delta \frac{M}{g} \qquad (3)$$

Se dizolvă deci în 100 g din dizolvantul a cărui coborîre crioscopică specifică K vrem s-o determinăm, o cantitate mică g de substanţă, cu greutatea moleculară cunoscută M şi se determină δ.

Constanta K se mai numeşte şi *coborîrea moleculară* a punctului de congelare sau *constanta crioscopică* şi are pentru diferiţi dizolvanţi mai obişnuiţi valorile arătate în tabelul 9.

Tabelul 9

Constantele crioscopice şi punctele de congelare ale unor dizolvanţi

Dizolvantul	Valoarea lui K	Punctul de congelare al dizolvantului pur
Apă	1,85	0°
Acid acetic	3,90	16°,7
Fenol	7,40	39°
Benzen	4,90	5°,5
Bromură de etil	11,80	9°,7
Nitrobenzen	7,07	5°,3

Determinarea greutăţii moleculare pe cale crioscopică. Aceeaşi metodă care serveşte la determinarea lui K poate servi şi la determinarea greutăţii moleculare M, dacă bineînţeles cunoaştem valoarea lui K. Astfel, din expresia (2) rezultă că :

$$M = K \frac{g}{\delta} \qquad (4)$$

Va fi suficient să dizolvăm în 100 g dintr-un dizolvant, a cărui coborîre moleculară K o cunoaştem, o cantitate cîntărită de substanţă şi să

determinăm apoi coborîrea δ. Introducînd valorile aflate în formula (4), putem calcula greutatea moleculară M a substanței.

e) **Ridicarea punctului de fierbere al unui dizolvant în prezența unei substanțe dizolvate — ebulioscopia.** Orice substanță dizolvată într-un lichid întîrzie fierberea lichidului, cu atît mai mult cu cît soluția este mai concentrată, de exemplu apa saturată cu clorură de sodiu fierbe la 109°, iar apa saturată cu clorură de calciu fierbe la 170° etc.

Pentru soluțiile diluate ale substanțelor neelectrolite, acest fenomen, numit fenomen ebulioscopic, urmează legi analoge celor ale fenomenelor crioscopice. Ca și acolo, determinarea ridicării punctului de fierbere al unei soluții, în comparație cu punctul de fierbere al dizolvantului pur, operație numită ebulioscopie, poate servi la aflarea greutății moleculare a substanței dizolvate.

La fel ca și în cazul crioscopiei, vom avea o valoare constantă pentru ridicarea punctului de fierbere al soluțiilor ce conțin o moleculă-gram de substanță la unitatea de dizolvant; această constantă, care nu depinde de natura substanței dizolvate, ci numai de natura dizolvantului, se numește *constanta ebulioscopică* sau ridicarea moleculară a punctului de fierbere al dizolvantului, care pentru diferiți dizolvanți (unitatea de volum fiind litrul) este dată în tabelul 10.

Tabelul 10

Constantele ebulioscopice a cîtorva dizolvanți

Dizolvantul	Constanta ebulioscopică
Apa	0,52°
Alcool etilic	1,15°
Eter etilic	2,12°
Acid acetic	2,53°
Benzen	2,67°

Ridicarea punctului de fierbere al unei soluții depinde de concentrația soluției, de greutatea moleculară a substanței dizolvate și de natura dizolvantului. Însemnînd cu E ridicarea punctului de fierbere, cu C concentrația soluției, cu M greutatea moleculară a substanței dizolvate și cu A constanta ebulioscopică ce depinde de natura dizolvantului, vom avea pentru determinarea greutăților moleculare pe cale ebulioscopică a substanțelor:

$$M = A \frac{C}{E}$$

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL IV

ELEMENTELE CHIMICE ȘI CLASIFICAREA LOR

1. CARACTERE COMUNE ȘI DISTINCTIVE ALE ELEMENTELOR. METALE ȘI METALOIZI.

Datorită descoperirii legilor combinărilor chimice și creării teoriei atomice, chimia a luat începînd din secolul al XIX-lea o dezvoltare nebănuită. Numeroasele substanțe obținute în laborator s-au înmulțit mereu. Existența lor este datorită celor 92 de elemente naturale cunoscute. Studiul acestor elemente a arătat că ele se pot grupa în anumite familii, pe baza anumitor proprietăți comune.

Diferitele elemente, după proprietățile lor comune (mecanice, fizice și chimice), au fost împărțite de B e r z e l i u s în două mari familii : *metale* și *metaloizi*.

Proprietățile comune ale metalelor sînt următoarele :

1. starea solidă la temperatura ordinară (excepție face mercurul) ;
2. luciul caracteristic (luciul metalic) ;
3. conductibilitatea termică și cea electrică ;
4. maleabilitatea, ductibilitatea și tenacitatea lor ;
5. formarea de oxizi solizi și greu fuzibili ;
6. caracterul bazic al oxizilor inferiori (albăstresc turnesolul umed, se dizolvă în acid clorhidric, dînd naștere la o sare).

Proprietățile comune ale metaloidelor sînt următoarele :

1. stare gazoasă sau lichidă a celor mai multe ;
2. lipsa de strălucire caracteristică ;
3. lipsa de conductibilitate termică și electrică ;
4. lipsa de maleabilitate și de tenacitate a celor solide (ca siliciul, fosforul, sulful, care sînt sfărîmicioase) ;
5. formarea de oxizi, care sînt însă gazoși sau ușor fuzibili (cu excepția bioxidului de siliciu și a trioxidului de bor) ;
6. caracterul acid al oxizilor (înroșesc turnesolul umed și reacționează cu hidroxidul de sodiu, care este o bază puternică, pentru a da naștere la săruri).

Deci se poate ușor constata că proprietățile metalelor sînt contrare acelora ale metaloizilor.

Scanned with OKEN Scanner

Caracterele antagoniste formează deci baza clasificării elementelor în metale și metaloide. Aceste caractere antagoniste, și mai ales cele de ordin chimic, nu sînt în toate cazurile însă atît de nete, din care cauză clasificarea elementelor în metaloizi și în metale nu este riguroasă. Între elementele ale căror caractere sînt net antagoniste se găsesc așezate intermediar o serie de elemente de legătură, ale căror proprietăți fac tranziția între metaloizi și metale. Așa de exemplu cazul antimoniului, staniului sau plumbului. Într-adevăr, aceste elemente dau naștere oxizilor, care au proprietatea de a se comporta și ca acizi, reacționînd cu hidroxidul de sodiu și ca baze, reacționînd și cu acidul clorhidric, pentru a da naștere în ambele cazuri la săruri; astfel, în cazul plumbului avem reacțiile:

$$Pb(OH)_2 + 2NaOH = 2H_2O + Pb(ONa)_2$$ (plumbit de sodiu)

$$Pb(OH)_2 + 2HCl = 2H_2O + PbCl_2$$ (clorură de plumb)

Separarea metaloizilor de metale nu este deci perfectă, din cauză că de la un element cu caractere metaloidice pînă la unul cu caractere metalice este o continuă modificare a proprietăților.

Imposibilitatea de a separa perfect elementele chimice în metale și metaloide este o consecință a caracterului lor electrochimic.

2. CARACTERUL ELECTROCHIMIC AL ELEMENTELOR

O clasificare mai bună a elementelor se poate face pe baza caracterului lor electrochimic. Spre a se putea înțelege mai bine această noțiune, vom preciza ce este un electrolit și un neelectrolit. Să introducem în circuitul electric al unei pile de curent continuu un vas ce conține un anumit lichid, în care pătrund cei doi electrozi și un galvanometru, ce ne permite să știm dacă trece sau nu curent electric. După natura lichidului din vas ne găsim în unul din următoarele cazuri.

a. Nu trece nici un curent; lichidul din vas împiedică circulația curentului electric, el funcționează ca un izolant. Acesta este cazul multor lichide, ca benzenul, eterul, uleiul de vaselină, sulfura de carbon, cloroformul, tetraclorura de carbon etc., precum și al soluțiilor alcoolice sau apoase ale unor substanțe organice, ca ureea, zahărul etc.

b. Curentul electric trece; acesta este cazul soluțiilor apoase ale sărurilor, bazelor și acizilor, precum și al sărurilor topite. Lichidul din vas este deci în aceste cazuri un conductor de electricitate. Această transmisie de electricitate prin lichidul din vas prezintă însă un caracter particular și anume: se observă că în punctele unde cei doi poli ai pilei electrice pătrund în lichid are loc — atît la polul pozitiv sau *anod* cît și la polul negativ sau *catod* — fie o depunere de substanță solidă, fie o dezvoltare de gaze, ceea ce ne arată că în interiorul lichidului se petrece o transformare chimică; substanța din soluție se descompune pe măsură ce curentul electric trece, dînd naștere unor anumite produse de reacție.

Din punct de vedere al transmiterii curenului electric, constatăm deci că o soluție nu se comportă ca un conductor metalic; transmiterea

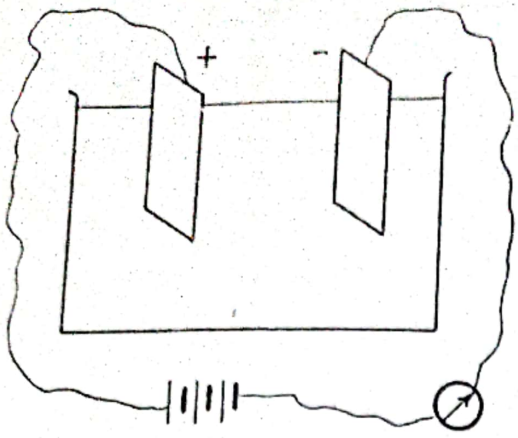


Fig. 9 — Transmiterea curentului electric prin lichide

electricității prin soluții este însoțită de o descompunere chimică, ce constituie fenomenul de *electroliză* în sine (fig. 9).

Cercetările asupra fenomenului de electroliză au arătat următoarele.

a) Acțiunea fundamentală a curentului electric constă în desfacerea moleculei substanțelor dizolvate; această desfacere a moleculei poate duce pînă la scindarea în atomi elementari (cum este cazul clorurii de sodiu, care se scindează în sodiu metalic și clor gazos), sau numai în grupări atomice mai mari (cum este cazul sulfatului de cupru, care este scindat în cupru metalic și radicalul nestabil SO_4) care cu apa dau naștere apoi unei reacții secundare.

$$2SO_4 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + O_2.$$

b) Produsele de descompunere electrolitică ale substanțelor dizolvate nu apar totdeauna ca atare, ci pot da naștere unor reacții secundare, la nivelul electrozilor (polilor), unde se găsesc atomii sau grupările atomice dislocate. Astfel este cazul fenomenului de electroliză a unei soluții apoase de acid sulfuric, de hidroxid de potasiu sau de clorură de sodiu.

— Supunînd electrolizei o soluție apoasă de acid sulfuric se obține radicalul SO_4 și atomi de hidrogen; aceștia din urmă se dezvoltă la catod, sub formă moleculară, pe cînd radicalul SO_4 dă naștere cu apa la anod unei reacții secundare, datorită căreia se formează oxigen gazos, în timp ce acidul sulfuric se regenerează. Putem reprezenta aceste fenomene în modul următor:

$$2H_2SO_4 \longrightarrow \begin{cases} (-) & 4H \longrightarrow 2H_2 \text{ gaz} \longrightarrow \\ (+) & 2SO_4 + 2H_2O \longrightarrow 2H_2SO_4 + O_2 \text{ gaz} \end{cases}$$

— Supunînd electrolizei o soluție apoasă de hidroxid de potasiu, se obțin pe de o parte atomi de potasiu, care la catod reacționează cu apa regenerînd hidroxidul și se dezvoltă hidrogen gazos iar pe de altă parte radicali oxidril, care se descompun la anod în apă și oxigen gazos:

$$4KOH \longrightarrow \begin{cases} (-) & 4K + 4H_2O \longrightarrow 4KOH + 2H_2 \text{ gaz} \\ (+) & 4\,OH \longrightarrow 2H_2O + O_2 \text{ gaz} \end{cases}$$

— În aceleași condiții, o soluție apoasă de clorură de sodiu dă atomi de sodiu, care la catod reacționează cu apa spre a da naștere hidroxidului de sodiu și hidrogenului gazos, precum și atomi de clor, care se dezvoltă la anod sub formă moleculară, ca clor gazos:

$$2NaCl \longrightarrow \begin{cases} (-) & 2Na + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + H_2 \text{ gaz} \\ (+) & 2Cl \longrightarrow Cl_2 \text{ gaz} \end{cases}$$

Dacă însă clorura de sodiu nu se găsește în soluție apoasă, ci topită, sodiul metalic se depune la catod, ca atare :

$$2NaCl \underset{(topită)}{\longrightarrow} \begin{cases} (-)\ 2\ Na \longrightarrow 2\ Na \\ (+)\ 2\ Cl \longrightarrow Cl_2\ gaz \end{cases}$$

c) Dislocarea electrolitică a unei molecule duce totdeauna la aceiași componenți specifici ; astfel, dislocarea electrolitică a sulfatului de cupru dă totdeauna aceiași componenți inițiali : SO_4 și Cu.

d) Componenții formați prin dislocare nu-și manifestă existența decît în imediata vecinătate a electrozilor ; moleculele cuprinse în lichidul dintre cei doi electrozi rămîn intacte.

În electroliză, aceiași componenți moleculari migrează totdeauna la aceiași electrozi ; în cazul sării de bucătărie de exemplu, sodiul se duce totdeauna la catod, iar clorul la anod.

Sodiul și ca el toate elementele și grupările atomice care se duc la polul negativ sînt încărcate cu electricitate pozitivă și se numesc elemente sau *grupări electropozitive*. Clorul și ca el toate elementele și grupările atomice, care se duc la polul pozitiv, sînt încărcate cu electricitate negativă și se numesc elemente sau *grupări electronegative*.

Hidrogenul, sodiul, calciul pot fi considerați ca tipul elementelor electropozitive, iar clorul, oxigenul etc., ca tipul elementelor electronegative. Acestui caracter electrochimic antagonist i se datorește ușurința de combinare a oxigenului, clorului etc., elemente electronegative, cu sodiul, potasiul, elemente electropozitive.

Împărțirea elementelor în metaloizi și metale corespunde împărțirii lor în elemente electronegative și electropozitive : elementele cu caracter predominant electronegativ se numesc metaloizi, iar cele cu caracter predominant electropozitiv, metale.

Distincția între elementele electronegative și cele electropozitive este forma modernă și științifică sub care se prezintă astăzi vechea clasificare a substanțelor simple în metaloizi și metale.

Afinitatea pe care unele elemente o au pentru altele și deci aptitudinea acestora de a se combina între ele este datorită antagonismului lor electrochimic. Cu cît două elemente sînt mai antagoniste, cu atît ele se combină mai ușor, iar compusul format este cu atît mai stabil.

Cum vom vedea însă, foarte multe elemente pot avea în diferitele lor combinații cînd un caracter electronegativ, cînd unul electropozitiv, după natura combinației în care se găsesc. Astfel, comparînd metanul (CH_4) cu bioxidul de carbon (CO_2), observăm că unul și același element — carbonul — este combinat în primul caz cu un element tipic electropozitiv, hidrogenul, iar în al doilea caz este combinat cu un element tipic electronegativ, oxigenul ; în mod logic urmează că în primul caz carbonul manifestă caractere electronegative, iar în al doilea caz caractere electropozitive.

Din această cauză, distincția între metaloizi și metale este departe de a fi absolută. Unul și același element posedă în realitate ambele aceste caractere electrochimice ; la unele elemente, unul din caractere este mai

puternic decît celălalt, la altele, ambele caractere sînt la fel de puternice. Vom avea deci elemente cu un caracter electronegativ foarte pronunțat, apoi elemente la care acest caracter electronegativ scade treptat, pe cînd cel electropozitiv crește și, în sfîrșit, elemente la care predomină caracterul electropozitiv.

— Caractere electronegative foarte pronunțate au florul, oxigenul, clorul, care sînt metaloide prin excelență.

— Caractere electrochimice mixte au carbonul, siliciul, borul.

— Caractere electropozitive foarte pronunțate au mai ales potasiul și calciul, care sînt metale prin excelență.

Natura și intensitatea caracterului electrochimic al diferitelor elemente se pot determina cu ajutorul electrolizei. Această determinare are la bază faptul că fiecare descompunere electrolitică a unei substanțe — formată prin unirea a două elemente cu caractere electrochimice diferite — și deci fiecare depunere a unui element are loc la o anumită tensiune sau forță electrochimică a curentului; măsurînd această tensiune la bornele voltmetrului în care se face electroliza, se găsește valoarea electroafinității pentru fiecare element. În acest scop se face electroliza diferiților compuși chimici în soluție, avînd aceeași concentrație moleculară, formați de exemplu din diferite metale unite fiecare cu același metaloid sau din diferite metaloide, unite fiecare cu hidrogenul sau cu același metal, iar forța electromotrică minimă necesară electrolizei măsoară intensitatea caracterului electrochimic al diferitelor elemente.

Pe această cale se poate prin urmare stabili o clasificare electrochimică a diferitelor elemente. Astfel dăm în tabelul 11 valoarea forței electromotrice și deci a electroafinității cîtorva elemente metalice, în comparație cu cea a hidrogenului, considerată în mod convențional egală cu zero.

Tabelul 11

Forța electromotrică a unor elemente în volți, în raport cu electrodul normal de hidrogen

Elementul	Volți	Elementul	Volți	Elementul	Volți	Elementul	Volți
K	−2,92	Fe	−0,44	H_2	0,00	S	+0,48
Na	−2,71	Cd	−0,40	Cu	+0,34	I_2	+0,58
Mg	−2,35	Co	−0,27	Ag	+0,80	Br	+1,07
Mn	−1,10	Ni	−0,25	Hg	+0,86	Cl_2	+1,36
Zn	−0,76	Sn	−0,10	Au	+1,5	F_2	+2,85

Aceste valori provin dintr-o serie de determinări; ele pot fi uneori foarte diferite unele de altele, deoarece sînt influențate de temperatură și de concentrația soluției, de acțiunea apei asupra substanțelor dizolvate, precum și de intensitatea curentului și chiar de durata electrolizei. Din această cauză aceste valori nu sînt riguroase și nu trebuie considerate decît cel mult numai ca ordin de mărime.

O clasificare electrochimică a elementelor este foarte importantă, deoarece ne permite să putem prevedea atît succesiunea proprietăților

fizice și chimice, cît și mersul anumitor fenomene de reacție în cazul diferitelor elemente sau compuși ai acestora. Astfel, de exemplu, am văzut în studiul echivalenților chimici că dacă introducem o lamă de fier într-o soluție de sulfat de cupru sau de azotat de cupru, fierul scoate cuprul din combinațiile sale, conform reacției:

$$Cu(NO_3)_2 + Fe = Fe(NO_3)_2 + Cu$$

Acest fenomen are loc deoarece pe de o parte fierul este un element mai electropozitiv decît cuprul, cum rezultă și din datele de mai sus, iar pe de altă parte, deoarece cu cît antagonismul electrochimic a două elemente diferite este mai pronunțat, cu atît ușurința de combinare și stabilitatea combinațiilor formate sînt mai mari. Acest fapt ține de o lege a mecanicii universale, care ne arată că fiecare sistem caută să treacă în forma de stabilitate maximă. Or fierul, fiind mai electropozitiv decît cuprul, antagonismul dintre fier și oxigen este mai mare decît dintre cupru și oxigen.

Fenomenul de mai sus este absolut general, în sensul că orice element poate fi scos din combinațiile sale saline de un alt metal mai electropozitiv decît primul. De aceea, hidrogenul poate fi scos din combinațiile sale (din diferiți acizi) numai de elementele mai electropozitive decît el.

3. CLASIFICAREA PERIODICĂ A ELEMENTELOR

Împărțirea elementelor în metaloizi și metale este nesatisfăcătoare; ea nu separă cum am văzut elementele în două familii absolut distincte și nu permite, mai ales, să întrevedem legătura de rudenie între atomii diferitelor elemente. Or, între atomii diferitelor elemente există, așa cum s-a constatat, o strînsă legătură de rudenie, care permite să grupăm diferitele elemente în mai multe familii, cu alte cuvinte să le sistematizăm.

Încercările de a alcătui o sistematizare a elementelor chimice au început îndată după crearea teoriei atomice. În anul 1829, I. W. Döbereiner arată că elementele chimice se grupează în familii de cîte trei elemente, numite triade și publică următorul tabel de triade:

Li	Ca	P	S	Cl
Na	Sr	As	Se	Br
K	Ba	Sb	Te	I.

În afară de analogia chimică ce există între unele elemente, Döbereiner constată de asemenea că între greutățile atomice ale elementelor din aceeași triadă există un anumit raport și anume că greutatea atomică a elementului din mijlocul unei triade reprezintă cu aproximație media aritmetică a greutăților atomice ale elementelor extreme. Astfel, de exemplu, greutatea atomică a sodiului, care este 23, reprezintă media aritmetică a greutăților atomice ale litiului, care este 6,94 și ale potasiului, care este 39,096; $(6{,}94 + 39{,}096) : 2 = 23{,}018$.

Mai tîrziu, în anul 1863, M. Chancourtois așază elementele chimice în ordinea crescîndă a greutăților atomice, pe o linie eliocoidală,

descrisă în jurul unui cilindru și constată că elementele cu proprietăți asemănătoare erau așezate unele sub altele.

În același an, J. Newlands observă că dacă elementele chimice se înscriu în ordinea creșterii greutății lor atomice, fiecare al optulea element repetă cu aproximație proprietățile primului; în acest fel se naște pentru întîia oară ideea că proprietățile chimice ale diferitelor elemente sînt o funcțiune periodică a greutății lor atomice; Newlands stabilește astfel așa-numita *regulă a octavelor*, care nu se aplica însă în mod riguros decît elementelor cu greutate atomică mică.

În anul 1864, Lothar Mayer, în lucrările lui, a încercat să găsească relații precise între greutățile atomice ale diferitelor elemente.

Aceste idei, relative la legătura dintre greutățile atomice și proprietățile elementelor, au fost dezvoltate și concretizate ulterior de D. I. Mendeleev, în anul 1869, în așa-numita clasificare periodică a elementelor. Această clasificare rațională a elementelor este fundată pe observațiile și constatările că *proprietățile chimice, precum și o mare parte din proprietățile fizice ale elementelor sînt funcțiuni periodice ale greutăților atomice.*

Să înșiruim în tabelul 12 totalitatea elementelor chimice în ordinea crescîndă a greutății lor atomice, dînd în același timp fiecărui element un număr de ordine de la 1 pentru hidrogen, care este elementul cel mai ușor, pînă la 92 pentru uraniu, care este elementul cel mai greu (238,07).

Examinînd lista elementelor în ordinea crescîndă a greutății lor atomice, se constată că elementele care se găsesc în imediată vecinătate au proprietăți foarte diferite, iar acelea care se găsesc la distanțe anumite între ele au proprietăți asemănătoare. Așa de exemplu, litiul, care are numărul de ordine 3, este diferit ca proprietăți de elementele imediat învecinate, cum sînt: beriliu, borul, carbonul, azotul etc.; litiul are în schimb proprietăți asemănătoare cu sodiul, care are numărul de ordine 11, cu potasiul, care are numărul de ordine 19 etc. Tot astfel stau lucrurile și cu celelalte elemente.

Pentru diferitele elemente, înscrise în ordinea creșterii greutății atomice, proprietățile lor se regăsesc deci în mod periodic. Ținînd seamă de aceste fapte, Mendeleev a înscris apoi elementele cu proprietăți similare, unele sub altele, întocmind astfel un tabel, format din șapte rînduri orizontale, care reprezintă șapte perioade și din opt grupe sau coloane, care grupează elementele de aceeași valență și de proprietăți asemănătoare, adică elemente formînd aceeași familie, aceeași grupă (tabelul 13, pag. 108—109).

În acest fel, elementele chimice, înscrise în ordinea greutății lor atomice crescînde, se separă în rînduri orizontale sau *perioade*, unde se găsesc înscrise elementele cu proprietăți deosebite și anume cu atît mai deosebite, cu cît sînt mai depărtate între ele și în coloane verticale, numite *grupe* care cuprind în schimb elemente ale căror proprietăți fizice și chimice sînt asemănătoare.

Întocmirea acestui tabel permite, prin urmare, cum se poate ușor constata, să se afirme că proprietățile elementelor sînt funcțiuni periodice ale greutății lor atomice.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 12

Aranjarea elementelor în ordinea crescîndă a greutății lor atomice

Nr de ordine	Elementul	Simbolul	Greutatea atomică
1	Hidrogen	H	1,008
2	Heliu	He	4,003
3	Litiu	Li	6,940
4	Beriliu	Be	9,02
5	Bor	B	10,82
6	Carbon	C	12,010
7	Azot	N	14,008
8	Oxigen	O	16,000
9	Fluor	F	19,00
10	Neon	Ne	20,183
11	Sodiu	Na	22,997
12	Magneziu	Mg	24,32
13	Aluminiu	Al	26,97
14	Siliciu	Si	28,06
15	Fosfor	P	30,98
16	Sulf	S	32,06
17	Clor	Cl	35,457
18	Argon	Ar	39,944
19	Potasiu	K	39,096
20	Calciu	Ca	40,08
21	Scandiu	Sc	45,10
22	Titan	Ti	47,90
23	Vanadiu	V	50,95
24	Crom	Cr	52,01
25	Mangan	Mn	54,93
26	Fier	Fe	55,85
27	Cobalt	Co	58,94
28	Nichel	Ni	58,69
29	Cupru	Cu	63,57
30	Zinc	Zn	65,38
31	Galiu	Ga	69,72
32	Germaniu	Ge	72,60
33	Arsen	As	74,91
34	Selen	Se	78,96
35	Brom	Br	79,916
36	Kripton	Kr	83,7
37	Rubidiu	Rb	85,48
38	Stronțiu	Sr	87,63
39	Yttriu	Y	88,92
40	Zircon	Zr	91,22
41	Niobiu	Nb	92,91
42	Molibden	Mo	95,95
43	Magneziu	Mg	98,00
44	Ruteniu	Ru	101,7
45	Rhodiu	Rh	102,91
46	Paladiu	Pd	106,7
47	Argint	Ag	107,88
48	Cadmiu	Cd	112,41
49	Indiu	In	114,76
50	Staniu	Sn	118,70
51	Antimoniu	Sb	121,76
52	Telur	Te	127,61

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 12 (continuare)

Nr. de ordine	Elementul	Simbolul	Greutatea atomică
53	Iod	I	126,92
54	Xenon	Xe	131,3
55	Cesiu	Cs	132,91
56	Bariu	Ba	137,36
57	Lantan	La	138,92
58	Ceriu	Ce	140,13
59	Praseodium	Pr	140,92
60	Neodim	Nd	144,27
61	Prometiu	Pm	145,0
62	Samariu	Sm	150,43
63	Europiu	Eu	152,00
64	Gadoliniu	Gd	156,9
65	Terbiu	Tb	159,2
66	Dysprosiu	Dy	162,46
67	Holmiu	Ho	164,94
68	Erbiu	Er	167,20
69	Tuliu	Tu	169,4
70	Yterbiu	Yb	173,04
71	Luteţiu	Lu	174,99
72	Hafniu	Hf	178,6
73	Tantal	Ta	180,88
74	Wolfram	W	183,92
75	Reniu	Re	186,31
76	Osmiu	Os	190,20
77	Iridiu	Ir	193,10
78	Platin	Pt	195,23
79	Aur	Au	197,20
80	Mercur	Hg	200,61
81	Taliu	Tl	204,39
82	Plumb	Pb	207,21
83	Bismut	Bi	209,0
84	Poloniu	Po	210,0
85	Astatiniu	At	(210,0)
86	Radon	Rn	222,00
87	Franciu	Fr	(223,0)
88	Radiu	Ra	226,05
89	Actiniu	Ac	227,00
90	Thoriu	Th	232,12
91	Protoactiniu	Pa	231,00
92	Uraniu	U	238,07

După cum rezultă din tabel, revenirea în mod periodic a proprietăţilor, după un număr de opt elemente, nu se regăseşte decît pentru perioadele 2 şi 3, care formează aşa-numitele perioade mici. Începînd cu perioada a patra, pentru a se putea respecta analogia proprietăţilor elementelor din diferitele grupe, au trebuit aşezate elementele în două *subgrupe* şi anume subgrupele *a* (grupe principale) şi subgrupele *b* (elemente de tranziţie).

Aşezarea elementelor în două subgrupe (pentru perioadele 5, 6 şi 7) a izvorît din necesitatea de a separa, înăuntrul aceleiaşi grupe, elementele care — deşi au o serie de proprietăţi asemănătoare — prezintă în acelaşi timp şi o altă serie de proprietăţi complet deosebite unele de altele. Aşa

de exemplu, în grupa a VII-a a sistemului periodic figurează manganu alături de clor, deoarece ambele aceste elemente au valența superioară (valența față de oxigen), aceeași și anume ambele elemente sînt heptavalente; de asemenea, ambele elemente formează combinații oxigenate, avînd o alcătuire asemănătoare, cum sînt $KMnO_4$ și $KClO_4$, care au însușiri asemănătoare (sînt izomorfe, oxidante). Așezarea manganului și a clorului în aceeași grupă este deci justificată. Totuși, manganul are și caractere complet deosebite de acelea ale clorului. Astfel, în formele inferioare de combinație, manganul prezintă și importante caractere metalice; așa este oxidul manganos (MnO), în care manganul este bivalent și are un caracter electropozitiv; de asemenea, el este solid, avînd un punct de topire ridicat. Clorul, dimpotrivă, prezintă numai caractere electronegative, formează combinații în care valența lui este numai impară, este gazos etc. Tot astfel stau lucrurile și cu celelalte grupe. De aici necesitatea de a separa fiecare grupă în două subgrupe. Fiecare din aceste subgrupe, considerată izolat, are elemente cu proprietăți asemănătoare; comparate însă între ele, elementele din cele două subgrupe (ale unei aceleiași grupe) au o parte din proprietățile lor deosebite, ueori chiar foarte deosebite.

Din examinarea atentă a sistemului periodic rezultă următoarele constatări importante.

a) *In diferitele perioade intră un număr diferit de elemente* și anume:

— în perioada 1 intră 2 elementă;
— în perioadele 2 și 3 intră cîte 8 elemente;
— „ „ 4 și 5 „ „ 18 „ ;
— „ perioada 6 „ „ 32 „ ;
— „ „ 7 „ „ 6 „ ce se găsesc în natură și este în mod evident incompletă.

Perioadele au deci valori crescînde (2, 8, 18, 32); aceste valori se găsesc însă într-un anumit raport, numărul elementelor din aceste perioade fiind egal cu dublul pătratelor șirului: 1, 2, 3, 4.

Astfel: 2 reprezintă dublul valorii 1^2;
8 „ „ „ 2^2;
18 „ „ „ 3^2;
32 „ „ „ 4^2.

După cum vom vedea, această regularitate rezultă din structura intimă a atomilor.

b) *Fiecare din primele șase perioade ale sistemului lui Mendeleev se termină cu cîte un gaz inert.* Gazele inerte, deosebite fundamental de restul elementelor, prin lipsa lor de afinitate, limitează în mod evident fiecare perioadă.

c) *Valența este cea mai importantă proprietate a elementelor.* După valența ce o au, împărțim elementele în două mari categorii.

— Elemente cu valență fixă, cum sînt elementele din primele trei grupe principale, și anume din grupele I, II și III ale sistemului periodic (elementele cu caracter metalic).

— Elemente cu valență variabilă, cum sînt elementele din restul grupelor din sistemul periodic.

Scanned with OKEN Scanner

Sistemul periodic al elementelor

Perioada	Grupa I		Grupa a II-a		Grupa a III-a		Grupa a IV-a	
	a	b	a	b	b	a	b	a
1	1 **H** 1,0080							
2	3 **Li** 6,940		4 **Be** 9,013			5 **B** 10,82		6 **C** 12,010
3	11 **Na** 22,997		12 **Mg** 24,32			13 **Al** 26,98		14 **Si** 28,09
4	19 **K** 39,100	29 **Cu** 63,54	20 **Ca** 40,08	30 **Zn** 65,38	21 **Sc** 44,96	31 **Ga** 69,72	22 **Ti** 47,90	32 **Ge** 72,60
5	37 **Rb** 85,48	47 **Ag** 107,880	38 **Sr** 87,63	48 **Cd** 112,41	39 **Y** 88,92	49 **In** 114,76	40 **Zr** 91,22	50 **Sn** 118,70
6	55 **Cs** 132,91	79 **Au** 197,2	56 **Ba** 137,36	80 **Hg** 200,61	57 **La** * 138,92	81 **Tl** 204,39	72 **Hf** 178,6	82 **Pb** 207,21
7	87 **Fr** (223)		88 **Ra** 226,05		89 **Ac** ** 227		(Th)	

* *Elementele din pămînturile rare*

58 **Ce** 140,13	59 **Pr** 140,92	60 **Nd** 144,27	61 **Pm** (145)	62 **Sm** 150,43	63 **Eu** 152,0	64 **Gd** 156,9	65 **Tb** 159,2	66 **Dy** 162,46

** *Actinide*

90 **Th** 232 12	91 **Pa** 231	92 **U** 238,07	93 **Np** (237)	94 **Pu** (242)	95 **Am** (243)	96 **Cm** (243)	97 **Bk** (245)	98 **Cf** (246)

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 13

după Mendeleev

Grupa a V-a		Grupa a VI-a		Grupa a VII-a		Grupa a VIII-a			Grupa 0
b	a	b	a	b	a				
									2 **He** 4,003
	7 **N** 14,008		8 **O** 16		9 **F** 19,00				10 **Ne** 20,183
	15 **P** 30,975		16 **S** 32,066		17 **Cl** 35,457				18 **Ar** 39,944
23 **V** 50,95	33 **As** 74,91	24 **Cr** 52,01	34 **Se** 78,96	25 **Mn** 54,93	35 **Br** 79,916	26 **Fe** 55,85	27 **Co** 58,94	28 **Ni** 58,69	36 **Kr** 83,80
41 **Nb** 92,91	51 **Sb** 121,76	42 **Mo** 95,95	52 **Te** 127,61	43 **Tc** (99)	53 **J** 126,91	44 **Ru** 101,7	45 **Rh** 102,91	46 **Pd** 106,7	54 **Xe** 131,3
73 **Ta** 180,88	83 **Bi** 209,00	74 **W** 183,92	84 **Po** 210	75 **Re** 186,31	85 **At** (210)	76 **Os** 190,2	77 **Ir** 193,1	78 **Pt** 195,23	86 **Rn** 222
(Pa)		(U)							

67 **Ho** 164,94	68 **Er** 167,2	69 **Tu** 169,4	70 **Yb** 173,04	71 **Lu** 173,99

99 **An** (247)	100 **Ct** (248)

La rîndul lor, elementele cu valență variabilă se împart în alte două categorii.

— Elemente cu valență variabilă în mod discontinuu (în mod par sau impar), cum sînt elementele din grupele principale IV, V, VI și VII elemente cu caracter dominant metaloidic.

— Elemente cu valență variabilă în mod continuu (par și impar), cum sînt elementele din grupele secundare (din subgrupele b). La elementele cu valență variabilă constatăm deci existența unei valențe inferioare și a unei valențe superioare.

Astfel, cum rezultă din sistemul periodic al lui Mendeleev valența inferioară și cea superioară a elementelor prezintă următoarele regularități, în funcție de numărul grupei.

În fiecare perioadă (cu excepția primei), valența inferioară a elementelor crește de la 1 la 4, iar apoi descrește de la 4 la 0; astfel de exemplu în perioada a treia valența inferioară a elementelor este următoarea:

Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
1	2	3	4	3	2	1	0

Pentru cazul cînd elementele sînt capabile să dea și forme superioare de combinare, adică pentru cazul cînd ele trec de la o valență inferioară la una superioară, în fiecare perioadă a tabelului, valența superioară a elementelor crește continuu de la 1 pînă la 7, pentru a cădea apoi brusc la 0. Astfel, de exemplu, în aceeași perioadă a treia, valența superioară a elementelor este următoarea:

Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
1	2	3	4	5	6	7	0

În toate aceste cazuri, valența elementelor este dată de numărul grupei.

Aceste constatări sînt juste numai pentru elementele subgrupelor a (ale subgrupelor principale). Pentru elementele subgrupelor b, această regularitate nu se mai regăsește, după cum rezultă din tabelul 14.

d) Coloana verticală în capul căreia se găsește carbonul separă grupele principale ale sistemului periodic în două părți. În stînga acestei coloane se găsesc elementele cu un puternic caracter dominant electropozitiv (elementele metalice), caracter care este cu atît mai puternic, cu cît trecem în aceeași perioadă de la coloana a III-a la I și în aceeași coloană, de la perioada a II-a la a VII-a; în dreapta axei tabelului se găsesc elementele al căror caracter dominant este cel electronegativ (elementele metaloidice), caracter care este cu atît mai puternic, cu cît trecem, pentru o aceeași perioadă, de la coloana a V-a la a VII-a și pentru o aceeași coloană, de la perioada a VII-a la a II-a.

Carbonul se găsește deci în punctul de inversiune al afinităților; acest element este indiferent din punct de vedere electrochimic, el putîndu-se combina relativ ușor și cu metalele și cu metaloizii și cu el însuși.

e) *Toate elementele așezate în aceeași grupă sau coloană verticală* (mai exact în aceeași subgrupă) *au proprietăți asemănătoare*, atît din punct

Tabelul 14

Valența elementelor din subgrupele b

Perioadele	Grupe									
	IV-a	V-a	VI-a	VII-a	a VIII-a			Ib	IIb	IIIb
4	2,3,4 Ti	1,2,3,4,5 V	2,3,6 Cr	2,3,4,6,7 Mn	2,3,6 Fe	2,3,4 Co	2,3,4 Ni	1,2 Cu	2 Zn	1,2,3 Ga
5	4 Zr	3,5 Nb	3,4,5,6 Mo	Ma	2,3,4, 6,7,8 Ru	3,4 Rh	2,3,4 Pd	1,2 Ag	2 Cd	1,2,3 In
6	4 Hf	5 Ta	2,4,5,6 W	4,6,7 Re	2,3,4,8 Os	3,4,6 Ir	2,3,4,6 Pt	1,3 Au	2 Hg	1,3 Tl
7	4 Th	Pa	U							

de vedere fizic (aspect, densitate conductibilitate, punct de topire), cît și din punct de vedere chimic (valență, ușurința de reacție, comportarea față de aceiași agenți). Pentru aceste motive, elementele din aceeași subgrupă formează o familie naturală, ai cărei membri se diferențiază între ei, mai ales prin intensitatea caracterului electrochimic, intensitate care se modifică continuu, în ordinea creșterii sau descreșterii greutății atomice respective și a volumului atomic. Așa este cazul familiilor metalelor alcaline (litiul, sodiul, potasiul, rubidiul, cesiul), elemente avînd toate o duritate foarte mică, o densitate asemănătoare, puncte de topire și de fierbere foarte apropiate, toate fiind monovalente și dînd la fel de ușor combinații cu oxigenul, clorul, sulful etc., combinații care prezintă la rîndul lor caractere asemănătoare. Tot așa este cazul familiei halogenilor și anume fluorul, clorul, bromul, și iodul, ale căror proprietăți și comportări sînt asemănătoare, prezentînd însă și deosebiri, determinate de ordinea creșterii sau descreșterii greutății lor atomice, respectiv a volumului lor atomic.

f) *Trecînd de la o subgrupă la alta, de același tip, proprietățile elementelor se modifică.* Această modificare nu este însă bruscă, ci progresivă. Astfel, de exemplu sodiul care se află în grupa I principală, dă un oxid cu o alcalinitate mai mare decît aceea a oxidului de magneziu, care se află în grupa a II-a principală și acesta are o alcalinitate mai mare decît aceea a oxidului de aluminiu, care se află în grupa a III-a principală și a cărui alcalinitate este destul de redusă ; mai mult chiar, oxidul de aluminiu are proprietatea de a se dizolva chiar și în hidroxizi alcalini, ceea ce dovedește că el posedă în același timp și un caracter acid. Hidroxidul de aluminiu este prin urmare o substanță care manifestă în același timp și proprietăți bazice și proprietăți acide. Corespunzător aluminiului, în grupa a IV-a principală a sistemului periodic este siliciul ; oxidul acestui

element SiO_2 nu mai are proprietăți bazice, ci numai proprietăți slab acide. Progresivitatea modificării proprietăților, cînd trecem de la o grupă la alta, este deci evidentă.

Între grupele principale (*a*) și cele secundare (*b*) din sistemul periodic, antagonismul crește cu cît acestea sînt situate mai aproape de extremitățile tabelului. Astfel, de exemplu, elementele grupei principale I (Li, Na, K, Rb, Cs) sînt mult deosebite de acelea ale subgrupei Ib (Cu, Ag, Au), după cum rezultă din tabelul 15.

Tabelul 15

Evidența deosebirilor dintre grupele Ib și Ia

	Cu, Ag, Au	Metale alcaline
Densitatea	Mare, metale grele	Mică, metale ușoare
Punctul de topire	Mare, circa 1 000	Mic, sub 200°
Valența	Monovalente, Cu mai ales bivalent, Au mai ales trivalent	Monovalent constant
Locul în șirul tensiunilor	Mai nobile ca H	Mult mai puțin nobile ca H, sînt la începutul șirului
Comportarea față de aer	Stabile la orice temperatură	Se oxidează chiar la temperatura ordinară
Capacitatea de a reacționa	Tendința redusă de a da ioni	Dă naștere cu ușurință la ioni
Hidroxizii	AgOH bază mijlocie, celelalte slabe	Baze puternice
Halogenurile fără floruri Capacitatea de a forma complecși	Insolubile în apă Mare, formează complecși stabili	Ușor solubile în apă Foarte mică, formează complecși instabili

Tot astfel elementele grupei principale a VII-a (F, Cl, Br, I) se deosebesc mult de acelea ale subgrupei a VII-a b (Mn, Tc, Re), deși valența lor superioară le justifică încadrarea în aceeași grupă.

Prin separarea subgrupelor *a* de subgrupele *b*, antagonismul dintre elementele din interiorul aceleiași grupe dispare.

CONSECINȚE ȘI IMPORTANȚA SISTEMULUI PERIODIC PENTRU STUDIUL CHIMIEI

Pe baza sistemului periodic întocmit de Mendeleev s-au rezolvat trei probleme fundamentale în chimie.

1. S-a schimbat greutatea atomică a zece elemente, care nu se potriveau în tabel; el a făcut presupunerea, confirmată ulterior, că greutatea atomică a acelor elemente era greșit determinată.

2. S-a inversat ordinea unor elemente, pentru a putea regăsi analogia proprietăților lor; el a așezat astfel telurul, cu greutatea atomică 128, înaintea iodului, cu greutatea atomică 127, fapt dovedit mai tîrziu ca perfect justificat; tot astfel s-a așezat cobaltul înaintea nichelului și argonul înaintea potasiului.

3. Acolo unde proprietățile chimice ale elementelor, care veneau la rînd, nu coincideau cu locul imediat următor, l-a așezat mai departe unde se potrivea, lăsînd un loc liber.

În aceste locuri libere — a spus Mendeleev — trebuie să se așeze elementele care nu au fost încă descoperite. El a putut chiar prevedea cu precizie proprietățile și greutățile atomice ale acestor elemente, încă nedescoperite. În mai puțin de 20 de ani, Mendeleev a avut marea satisfacție să vadă trei din aceste elemente descoperite și avînd exact proprietățile prezise: galiul descoperit de francezul Lecoq de Boisbodran, scandiul de suedezul Nilson și germaniul de germanul Winkler.

Cînd Mendeleev a elaborat tabelul periodic nu se cunoșteau însă un număr de 14 elemente și anume: galiul, scandiul, germaniul, gazele rare descoperite de Ramsey, elementele de la numerele 43, 61, 85 și 87.

Descoperirea acestor elemente a fost posibilă datorită lui Mendeleev, care a prevăzut existența și proprietățile lor. Această prevedere a rezultat din faptul că o clasificare periodică pe familii a diferitelor elemente nu se putea face în mod riguros, decît numai lăsînd în tabelul lui Mendeleev un anumit număr de locuri goale, în care trebuiau să intre elemente încă necunoscute.

Clasificarea periodică a elementelor formează o epocă în dezvoltarea științelor naturale. Această descoperire a avut importanța unei etape noi în istoria chimiei și a fizicii. Pînă la Mendeleev, elementele chimice se studiau în mod izolat unul de altul; el a arătat însă necesitatea studiului fiecărui element chimic în funcție de relațiile pe care el le are cu celelalte elemente chimice.

Aranjînd elementele chimice în funcție de greutatea lor atomică în sistemul periodic, Mendeleev ajunge la concluzia că orice element chimic nu poate fi studiat decît în funcție de locul pe care îl ocupă în sistem, în funcție de acele legături pe care le are elementul cercetat cu celelalte elemente.

Legea periodicității elementelor apare astfel ca expresia concretă a legăturilor și relațiilor dintre elementele chimice.

Cînd vorbim de diferite elemente chimice, cum ar fi de exemplu oxigenul, carbonul, fierul, etc., noi nu putem înțelege ce sînt aceste elemente decît prin proprietățile lor, prin caracterele lor. Or, aceste proprietăți, pe care le are orice element, rezultă din raporturile lor de interdependență cu celelelate elemente.

Astfel, nu putem înțelege carbonul decît prin raporturile lui de interdependență cu oxigenul sau cu alte metaloide, cu hidrogenul, cu diferitele metale etc. și în general cu celelalte elemente din tabelul lui Mendeleev. Nu putem înțelege deci ce este carbonul, decît în funcție de celelalte elemente.

Scanned with OKEN Scanner

Tot astfel este imposibil să dăm de exemplu o caracterizare justă naturii hidrogenului sau oxigenului, sau oricărui element, dacă considerăm aceste elemente în mod izolat și nu în starea de interdepedență pe care o exprimă sistemul lui Mendeleev.

Dar nu numai atît : starea de interdependență în diferitele elemente are nu numai un înțeles calitativ, ci și unul cantitativ.Astfel, de exmplu, carbonul se combină și cu oxigenul și cu sulful. Dar faptele arată că mai ușor se combină carbonul cu oxigenul decît cu sulful și că stabilitatea combinației oxigenate este mai mare decît a combinației sulfurate. Formarea și stabilitatea diferiților compuși ai unui element au prin urmare un înțeles cantitativ, a căror valoare este determinată de poziția pe care o ocupă diferitele elemente în sistem.

Aranjînd elementele chimice în funcție de greutatea lor atomică, Mendeleev a ajuns la concluzia că orice element chimic nu poate fi înțeles decît în funcție de locul pe care-l ocupă în sistem, în funcție de acele legături pe care le are elementul de cercetat cu celelalte elemente. „Fiecare element în sistemul periodic, spune Mendeleev, are locul definit de grupa și de rîndul în care se află ; acest loc arată mărimea greutății atomice, analogia, proprietățile și natura combinațiilor, cu un cuvînt principalele semnificații cantitative și calitative ale elementului".

Așezarea periodică a elementelor este prin urmare expresia concretă a legăturilor de interdependență dintre corpurile simple care se găsesc în natură.

Această strînsă legătură de interdependență, de condiționare reciprocă a elementelor chimice, este în realitate mult mai adîncă. Am văzut că elementele chimice se găsesc așezate în fiecare rînd sau perioadă, în ordinea creșterii greutății lor atomice ; de exemplu, în rîndul al treilea, avem așezate în ordinea greutății lor atomice, de la stînga la dreapta, următoarele elemente :

Sodiu	→	Magneziu	→	Aluminiu	→	Siliciu	→	Fosfor	→	Sulf	→	Clor
23		24,32		27		28		31		32		35,5

Trecerea de la sodiu pînă la clor în această perioadă reprezintă în realitate o neîntreruptă schimbare a greutății atomice a elementelor, o creștere a acestei greutăți, o neîntreruptă dezvoltare a masei materiale. Dar o dată cu această neîntreruptă schimbare, asistăm în același timp și la un neîntrerupt proces de modificare a caracterelor chimice. Diferitele elemente chimice au fiecare două caractere electrochimice opuse — unul pozitiv și altul negativ — dar pentru fiecare element în parte, aceste caractere contrare au o valoare diferită. Cercetînd cum se modifică caracterele electrochimice ale elementelor sus-menționate, se constată că modificarea acestor caractere urmează o lege precisă și anume : sodiul are caracterul electropozitiv cel mai puternic și caracterul electronegativ cel mai slab, iar clorul, care se găsește la extrema cealaltă a perioadei, are caracterele electrochimice inverse decît ale sodiului și anume, el are caracterul electropozitiv cel mai slab și caracterul electronegativ cel mai puternic. Elementele așezate intermediar, între sodiu și clor, au cele două caractere electrochimice intermediare, dar astfel exprimate, încît cînd mergem

de la sodiu spre clor constatăm că în măsura în care caracterul electropozitiv scade, cel electronegativ crește, adică în măsura în care caracterul electropozitiv dispare, cel electronegativ apare. Din cauza acestui neîntrerupt proces de apariție și de dispariție a unui caracter electrochimic, asistăm — cînd trecem de la sodiu la clor — pe de o parte la dezvoltarea caracterelor metaloidice, iar pe de altă parte la scăderea caracterelor metalice. Rezultatul acestui proces de modificare neîntreruptă a caracterelor în cadrul seriei noastre este apariția unui metal la extrema stîngă — sodiul — și a unui metaloid la extrema dreaptă — clorul — adică apariția a două elemente cu proprietăți contrare.

Examinarea faptelor de mai sus ne mai arată că acest proces de permanentă modificare a caracterelor nu are numai un înțeles calitativ, ci și unul cantitativ, în funcție de valoarea greutății atomice a elementelor. Coexistența celor două caractere electrochimice contrare ne arată că fiecare element trebuie să aibă două feluri de afinități, două feluri de valențe, adică trebuie să aibă și valențe pozitive și valențe negative. Dacă comparăm de exemplu numărul valențelor negative și pozitive pe care le conține fiecare din elementele noastre de mai sus, vom putea ușor constata că numărul celor negative scade în măsura în care crește, pentru același element, numărul valențelor pozitive, cum constatăm din tabelul 16.

Tabelul 16

Valențele pozitive și negative ale unor elemente

Valența	Siliciu	Fosfor	Sulf	Clor
Negativă (față de hidrogen)	SiH_4 4	PH_3 3	SH_2 2	ClH 1
Pozitivă (față de oxigen)	SiO_2 4	P_2O_5 5	SO_3 6	Cl_2O_7 7
Suma valențelor pozitive și negative	8	8	8	8

Examinarea și interpretarea caracterelor fizico-chimice ale elementelor, în lumina legii periodicității și a sistemului periodic, ne permit să constatăm o serie de aspecte contrare pe care le au fenomenele chimice. Așa de exemplu, o formă specifică a contradicției în fenomenele chimice este prezența în sistemul periodic a grupelor de elemente, pe care astăzi le numim antagoniste din punct de vedere electrochimic, a metaloidelor așezate în dreapta sistemului periodic și a metalelor așezate în stînga acestui sistem. În prima grupă a sistemului periodic — în grupa de la extrema stîngă a sistemului — figurează elementele cu un caracter electropozitiv (litiul, sodiul, potasiul etc.) — metalele — ai căror oxizi formează cu apa baze puternice; în ultima grupă a sistemului periodic — în grupa a VII-a, în grupa opusă de la extrema dreaptă a sistemului — figurează elementele cu un caracter antagonist din punct de vedere electrochimic

(fluorul, clorul, bromul și iodul), ai căror oxizi formează în soluție acizi dintre care unii foarte puternici. Intermediar între aceste grupe antagoniste de elemente se așază celelalte grupe, la care caracterul electrochimic inițial — pozitiv sau negativ — se modifică treptat, în sensul că el scade progresiv, fiind compensat de caracterul antagonist. Din această cauză, elementele fiecărei grupe dintr-o perioadă posedă ambele caractere antagoniste, dar în măsură diferită, aceste caractere modificîndu-se de la stînga la dreapta, în folosul caracterului electronegativ (metaloidic) și de la dreapta la stînga, în folosul celui electropozitiv (metalic).

Coexistența celor două caractere electrochimice antagoniste ne arată, după cum am văzut, că fiecare element trebuie să aibă două feluri de afinități, două feluri de valențe, adică trebuie să aibă și valențe pozitive și valențe negative. Din această cauză carbonul, de exemplu, se combină și cu hidrogenul — element pozitiv — pentru a forma metanul, și cu oxigenul — element negativ — pentru a forma bioxidul de carbon.

Din punct de vedere teoretic, metaloid nu este decît fluorul, elementul așezat sus, în extrema dreaptă a sistemului periodic, iar metal nu este decît elementul 87, franciul, fratele mai mare al cesiului, elementul așezat jos, în stînga acestui sistem. Celelalte elemente, așezate în grupe, în perioade sau în diagonale, reprezintă forme de dezvoltare către unul sau altul dintre cele două aspecte contrare pe care le au elementele, forma de metaloid sau metal, forma electronegativă sau electropozitivă, cum o exprimăm astăzi.

Sistemul periodic al elementelor ne oglindește pe de o parte contradicțiile fenomenelor din natură, iar pe de altă parte minunata unitate a acestor fenomene, diferitele forme pe care le ia materia și care reprezintă etape în procesul de dezvoltare a acesteia, găsindu-se în stare de interdependență, astfel încît aceste forme nu se concep și nu se pot înțelege în mod izolat.

Sistemul periodic al elementelor dovedește în mod strălucit interdependența fenomenelor din natură. Acest sistem a devenit o pîrghie puternică a gîndirii științifice.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL V

STRUCTURA ATOMILOR ŞI A MOLECULELOR

STRUCTURA ATOMILOR

Noţiunea de atom indivizibil a lui Dalton a evoluat; această noţiune de atom indivizibil este suficientă pentru interpretarea unei mari părţi a fenomenelor chimice, dar ea nu permite să putem concepe analogiile profunde dintre unele elemente şi mai ales relaţiile dintre proprietăţile acestor elemente şi greutăţile lor atomice. Noţiunea de atom indivizibil ne permite să înţelegem de ce diferitele elemente se combină în anumite raporturi, dar cu ajutorul acestei noţiuni nu putem înţelege de ce între diferitele elemente sînt asemănări sau deosebiri mai mult sau mai puţin pronunţate şi de ce diferitele elemente se pot grupa pe familii. Nu putem astfel înţelege de ce sodiul seamănă cu potasiul şi de ce clorul seamănă cu bromul şi cu iodul.

Nu putem de asemenea înţelege de ce sodiul se combină uşor cu clorul sau cu oxigenul şi de ce el nu se uneşte uşor cu potasiul sau cu fierul.

Nu putem înţelege încă de ce avem metale şi metaloizi şi de ce acestea reacţionează şi se unesc între ele.

Aceste relaţii au fost lămurite în ultima vreme, în ultima jumătate de veac, datorită noilor cercetări asupra constituţiei materiei, care ne-au lărgit cunoştinţele despre atom. Atomul nu mai este astăzi indivizibil, ci este constituit la rîndul său din componenţi, ce se pot separa prin anumite mijloace energice (bombardament cu raze α, descărcări electrice etc.). Aceşti componenţi identici pentru toţi atomii se numesc *electroni* (particule de electricitate negativă), *pozitroni* (particule electric pozitive) şi *neutroni* (particule electric neutre); ei se asociază în număr diferit, după natura atomilor care le dau naştere, dar totdeauna în aşa fel încît atomul format apare electric *neutru*. Astăzi, atomul nu mai este un bloc omogen, pe care dalta nu-l poate sparge. El poate fi desfăcut în părţi de sine stătătoare din punct de vedere chimic, însă rămîne neschimbat în reacţiile chimice. Din faptul că s-a putut constata că atomul nu este cea din urmă expresie a materiei nu se poate trage concluzia că atomul nu mai există ca atare.

Scanned with OKEN Scanner

1. DESCOPERIRI CARE AU DUS LA STRUCTURA ATOMILOR

Descărcări în gaze rarefiate. Radiații radioactive. Pînă la sfîrșitul secolului al XIX-lea cercetările științifice au dus la concluzia că atomul reprezintă cea mai mică parte de materie, că el este indivizibil.

Descoperirea la sfîrșitul secolului trecut a razelor catodice, a razelor canal, a razelor X, precum și a radioactivității de către H. Becquerel (1896) și a radiului de către soții Curie, (1898) a răsturnat însă teoria asupra indivizibilității atomului și a lărgit astfel concepțiile noastre asupra structurii materiei.

Ionizarea gazelor. Vaporii și gazele sînt rele conducătoare de electricitate în condiții obișnuite. Totuși, un conductor electrizat pierde din sarcina sa, nu numai prin suport, ci și prin aerul înconjurător. S-a ajuns astfel la concluzia că există totuși o conductibilitate electrică a aerului, chiar în condiții normale. În anumite condiții însă, gazele pot deveni bune conducătoare. Astfel, stratul de aer din jurul unui arc voltaic este bun conducător pe o anumită distanță. Într-un spațiu limitat, gazele devin bune conducătoare sub acțiunea luminii ultraviolete sau a altor radiații. Dacă în apropierea unui corp încărcat cu electricitate, de exemplu un electroscop, aducem un bec de gaz sau un chibrit aprins, electrizarea dispare repede și foițele electroscopului se lasă în jos.

Explicarea conductibilității electrice a gazului, în cazul nostru, a fost dată astfel : gazul devine bun conducător prin faptul că moleculele lui, pătrunzînd în flacără, se desfac în două părți și anume : o particulă negativă, numită *electron* și o particulă pozitivă, numită *ion* pozitiv. Această desfacere a moleculelor gazului într-un electron și un ion pozitiv a fost numită *ionizarea gazului*. Astfel de fenomene de ionizare se petrec și cu substanțele în soluție, numite electroliți, cum vom vedea mai tîrziu.

În majoritatea cazurilor, electronii și ionii pozitivi se fixează pe una sau mai multe molecule neutre, ceea ce dă naștere la alți ioni, mai ușori sau mai grei, după numărul moleculelor neutre care au fost asociate. Acești ioni mobili, introduși într-un cîmp electric, se pun în mișcare și formează curentul electric în gaze. Deci, ionii formează adevărate centre de condensare, care poartă o sarcină (o cuantă) elementară de electricitate ; această concepție l-a determinat pe H. Helmholtz să deducă că electricitatea are o structură atomică.

Descărcări electrice în gaze rarefiate. Raze catodice. Un tub de sticlă lung de 40 cm și cu diametrul de 4 cm, prevăzut cu un fir de platină la anod (A) și cu un disc de platină la catod (K), este pus în legătură cu o pompă de vid (P) (fig. 10). Legăm acești doi electrozi cu polii unei bobine de inducție, care dă în aer o scînteie de 4—5 cm

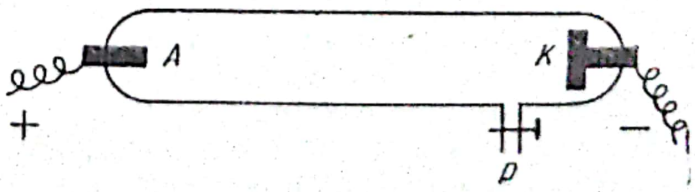


Fig. 10 — Descărcări în gaze rarefiate

lungime. Tubul conține aer uscat sau azot. La presiunea atmosferică, în tub nu au loc descărcări; micșorînd însă presiunea în tub, cu ajutorul unei pompe de vid, se produce o scînteie șerpuită, mai slabă ca intensitate luminoasă și ca explozie decît aceea ce se produce în aer, între polii bobinei, distanțați la 4—5 cm. Micșorînd treptat presiunea, în interiorul tubului se petrec o serie de fenomene luminoase, pînă cînd în cele din urmă — cînd presiunea ajunge numai de 0,02 mm — în tub nu se mai observă decît un fascicul slab luminos, iar peretele tubului, care este opus catodului, devine fluorescent, răspîndind o lumină verzuie.

Fluorescența și fosforescența sînt fenomene de fotoluminiscență, sînt adică fenomenele pe care le prezintă anumite substanțe, care au proprietatea de a emite radiații specifice sub influența unor radiații excitatoare. În cazul fluorescenței, radiațiile sînt emise numai atîta timp cît durează excitarea, iar în cazul fosforescenței, luminiscența durează și după excitare. Numai solidele pot prezenta fenomenul de fosforescență.

W. Crookes, care a observat acest fenomen în anul 1879, a constatat că fluorescența sticlei este datorită unor raze care pleacă de la catod și lovesc peretele opus; aceste raze au fost numite *raze catodice*.

Caracteristic pentru razele catodice este faptul că ele se proiectează numai pe peretele opus catodului și numai în linie dreaptă. Un obiect așezat în calea razelor catodice își proiectează umbra pe peretele fluorescent. Razele catodice invizibile trec prin găurile unui disc pus în calea lor. Pe un ecran cu substanță fluorescentă așezată în interiorul tubului, razele catodice lasă o dîră luminoasă. Drumul razelor catodice este deviat de un cîmp magnetic sau electrostatic, deviație ce se poate vedea pe ecranul fluorescent. Această deviație, care are loc în spre placa pozitivă a cîmpului, constituie o dovadă că razele catodice sînt curenți formați din corpusculi negativi, aruncați de către catod și pe care J. Stoney i-a numit în anul 1891 *electroni*.

Dacă discul catodului este concav-sferic, atunci razele catodice sînt concentrate în centrul sferei și o foiță de platină, așezată chiar în focar, devine incandescentă.

Diferite substanțe introduse în tub devin luminoase, sub acțiunea razelor catodice. Alte substanțe devin fosforescente, dacă au această proprietate.

O morișcă ușoară de mică se învîrtește sub acțiunea razelor catodice, ceea ce dovedește că electronii posedă o masă materială. Razele catodice străbat lame subțiri metalice, deci au o viteză foarte mare. Ele impresionează placa fotografică și provoacă unele reacții chimice. Cantitatea de electricitate pe care o are un electron este aceeași, oricare ar fi gazul închis în tub, din orice material ar fi făcut catodul și orice metodă s-ar întrebuința pentru determinare.

Atomii tuturor elementelor emit deci același fel de electroni. Prin oscilările electronilor se produce lumina. Descoperirea electronilor sprijină în mod neîndoielnic natura unitară a materiei.

Gazele la presiuni foarte reduse (1/100 mm) — gazele foarte rarefiate — devin conducătoare de electricitate; curentul este transportat prin razele catodice, care sînt raze materiale, constituite din electroni încărcați

cu electricitate negativă, avînd masa de 1 836 de ori mai mică decît masa atomului de hidrogen.

Particulele catodice pot lua naştere fie prin descărcarea electrică în gaze foarte rarefiate, fie prin acţiunea radiaţiilor ultraviolete, fie în flacără. Cum vom vedea, electronii sînt emişi de substanţele radioactive în mod spontan şi de aici se spune că fenomenele chimice sînt datorite electronilor.

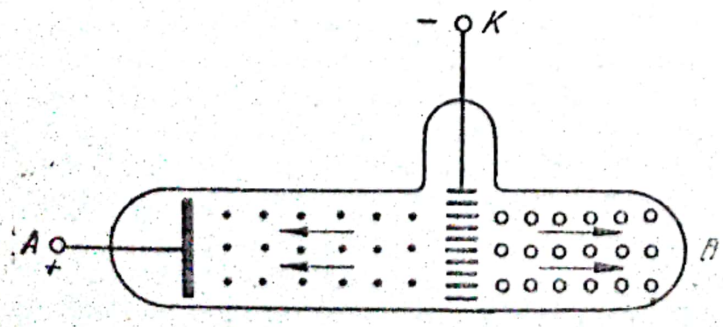
Raze anodice sau raze canal. Astfel cum au arătat experienţele în tuburile cu gaze rarefiate iau naştere, în urma descărcărilor, nu numai electroni, ci şi *particule pozitive*.

Aceste particule pozitive emise sub formă de radiaţii au fost observate pentru prima oară de E. Goldstein în anul 1886, atunci cînd a folosit un tub cu catod perforat (fig. 11). În spaţiul KB din spatele catodului K, Goldstein a observat un fascicul de raze; aceste radiaţii au fost numite de Goldstein *raze canal*. Aceste raze sînt deviate de un cîmp magnetic sau electrostatic puternic în spre placa negativă a cîmpului, întocmai cum ar fi fost deviat un curent de electricitate pozitivă. Aceste radiaţii sînt formate din corspusculi încărcaţi pozitiv şi masa unui corpuscul este tot atît de mare ca şi aceea a ionilor din soluţia unui electrolit. Prin urmare, corpusculul pozitiv din gazu rarefiat este asemănător cu cel al unui ion pozitiv. În tuburile cu hidrogen s-a putut constata prezenţa ionilor pozitivi de hidrogen, iar studiul spectral al luminii emise de ioni pozitivi prezintă liniile caracteristice gazului închis în tub. Rezultă de aici că în tuburile cu gaze sub o presiune foarte redusă, curentul electric este condus de ioni, ca şi în soluţia substanţelor electrolite. În gaze avem totdeauna electroni ca ioni negativi, iar electricitatea pozitivă este transportată de ioni pozitivi.

Mecanismul formării ionilor ar fi următorul: un atom neutru, din punct de vedere electric, pierde un electron şi rămîne încărcat pozitiv cu o sarcină electrică corespunzătoare electronului pierdut.

Cînd se pierde un electron, atomul sau gruparea atomică din care s-a desprins electronul formează un *ion pozitiv monovalent*. Dacă un atom sau o grupare atomică pierde doi electroni rezultă un *ion bivalent* etc., valenţa ionului pozitiv fiind determinată de numărul electronilor desprinşi de pe atom sau substanţă.

Descoperirea electronului a fost urmată deci de descoperirea particulei elementare de electricitate pozitivă. Studiul descărcărilor în gaze foarte rarefiate, cu un catod perforat, a arătat existenţa ionilor pozitivi, sub formă de radiaţii pozitive (raze canal).



— Raze canal *Fig. 11*

Dacă admitem că o parte din electronii razelor catodice se datoresc desfacerii atomilor de gaz, resturile acestor atomi constituie ionii pozitivi, care se deplasează în sens invers razelor catodice, sub

formă de raze pozitive. În spatele catodului perforat (canelat) se pot pune deci în evidență aceste raze pozitive.

Razele pozitive sînt deviate în cîmpul magnetic și în cîmpul electric în sensul opus devierii razelor catodice, ceea ce stabilește cu siguranță sarcina pozitivă a particulelor componente. Studiul acestor raze a dus la rezultate importante, deoarece a permis determinarea masei ionilor pozitivi; această masă, în cele mai multe cazuri, coincide cu masa atomică, determinată prin alte metode chimice și fizico-chimice.

În cazul hidrogenului, particula ionizată pozitiv, egală aproximativ ca masă cu însăși masa atomului de hidrogen, a fost numită *proton*; sarcina electrică pozitivă a protonului are o valoare identică cu aceea a electronului.

În soluție, protonul se găsește asociat, combinat cu o moleculă a dizolvantului, de exemplu în apă $-H_3O^+$.

Raze X sau raze Röntgen. W. Röntgen a observat că un tub emițător de raze catodice, dacă este închis într-o cutie de carton, este capabil să provoace fluorescența unui ecran de platino-cianură de bariu [Pt $(CN)_4$] Ba, situat în afara cutiei protectoare.

Tubul de raze catodice emite deci raze speciale, invizibile, capabile însă să provoace fluorescența multor substanțe.

Aceste raze, a căror natură nu era cunoscută, au fost denumite de Röntgen raze X; ele apar atunci cînd fasciculul catodic este oprit brusc de un perete solid, fie de peretele tubului, fie de un anticatod de platină sau de wolfram, așezat în fața catodului.

Sub influența razelor X, sticla devine fluorescentă și capătă o colorație verde, dacă este pe bază de sodiu, potasiu sau calciu, sau o colorație albastră, dacă este pe bază de plumb. Numeroase substanțe sînt fluorescente în razele X, datorită faptului că ele impresionează plăcile fotografice, de unde utilizarea lor în radiografie.

În comparație cu lumina ordinară, razele X traversează grosimi considerabile de corpuri opace. Plumbul este unul din corpurile cele mai opace față de razele X; în felul acesta se explică folosirea lui în protecția celor ce lucrează cu aceste raze.

Razele X nu transportă sarcini electrice; ele nu sînt deviate de cîmpurile electrice și magnetice, dar provoacă în schimb ionizarea gazelor prin care trec și deci descarcă corpurile electrizate.

Considerațiile de mai sus au dus la concluzia că razele X sînt de natură identică cu cea a luminii, de natură ondulatorie, dar de o lungime de undă mult mai mică; lungimea de undă a razelor X este de circa 1 000 de ori mai mică decît aceea a razelor luminii vizibile.

Totalitatea faptelor de mai sus, referitoare la descărcările electrice în gaze, a avut darul să arate că atomul formează în realitate un sistem complicat și nu un sistem omogen și indivizibil, astfel cum l-a definit Dalton.

Radiații date de corpurile radioactive. Radioactivitatea este o proprietate specifică atomului unor elemente de a emite în mod spontan, fără nici o excitare exterioară, radiații asemănătoare acelora ce se produc în tuburile cu gaze rarefiate, unde au loc descărcări

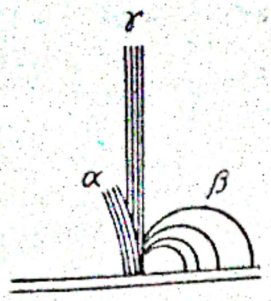


Fig. 12 Radiațiile emise de radiu

electrice. După cum am văzut, aceste raze sînt de trei feluri : raze catodice, constituite din electroni, raze pozitive, constituite din atomi, care au pierdut unul sau mai mulți electroni (deci din ioni pozitivi) și raze X, de natură asemănătoare luminii, dar de o lungime de undă cu mult mai mică.

Radiațiile substanțelor radioactive sînt constituite din :

— raze α (alfa), formate din particule materiale electrizate, pozitive — ioni pozitivi de heliu (He^{2+}) ;

— raze β (beta), formate din electroni ;

— raze γ (gama), de natură asemănătoare cu aceea a luminii și a razelor X. Aceste radiații se pot separa prin acțiunea unui cîmp electric sau magnetic.

În cazul cînd se așază în cavitatea unui bloc de plumb o sare de radiu, din cavitate pleacă un fascicul de raze, aproape rectiliniu, pe care le putem evidenția cu ajutorul unei plăci fotografice. În cazul cînd blocul de plumb se găsește așezat între polii unui electromagnet, radiațiile se separă în trei grupe (fig. 12).

a) Raze α sau particule α, care transportă cea mai mare parte a energiei radiației totale. Ele sînt deviate puțin, încărcate pozitiv și constituite din atomi de heliu încărcați pozitiv, lansați cu o viteză de circa 20 000km pe secundă. Aceste particule sînt de aceeași natură ca și razele anodice (razele canal). Ele au masa atomică 4, cu o sarcină pozitivă dublă față de aceea a protonului. Un mg radiu expulzează 136 milioane de particule α pe secundă.

b) Razele β sau particulele β sînt deviate în sens opus, după o traiectorie aproape circulară. Ele sînt încărcate negativ și sînt constituite din electroni, care scapă cu o viteză enormă de 50 000 — 200 000 km pe secundă. Ele sînt perfect analoge cu razele catodice.

c) Razele γ formează un fascicul puțin intens, neinfluențat de cîmpul magnetic. Ele sînt de natură electromagnetică, cu proprietăți asemănătoare razelor X, dar cu o lungime de undă de 10 ori mai mică (de la o mie pînă la a suta mie parte dintr-un micron), din care cauză sînt mai pătrunzătoare și pot trece printr-o placă de plumb de cîțiva centimetri grosime.

Un corp radioactiv este deci un element al cărui atom se distruge în mod continuu și într-un timp mai mult sau mai puțin lung (2 300 de ani pentru atomul de radiu), prin pierderi de particule α și de particule β, însoțite sau nu de radiații γ.

Proprietățile cele mai importante ale acestor radiații sînt următoarele ;

— dezvoltă căldură ; distrugerea a 1 g radiu corespunde unei dezvoltări de 2 700 000 k cal/mol, ceea ce reprezintă cantitatea de căldură dezvoltată cînd ardem 340 kg huilă ;

— ionizează gazele adică le face bune conducătoare de electricitate (cu ajutorul unui electroscop se poate recunoaște prezența unei cantități de a cincizecea milioana parte dintr-un miligram de radiu) ;

— sînt pătrunzătoare; razele α nu pot străbate decît cîțiva centimetri de aer, iar o lamă de aluminiu, avînd ca grosime o zecime de milimetru, este suficientă pentru a le opri complet; razele β, mai pătrunzătoare, pot străbate o placă de aluminiu de o grosime de cîțiva milimetri; în ceea ce privește razele γ, acestea se propagă la mare distanță în aer și traversează o placă de plumb de mai mulți centimetri grosime;

— provoacă fosforescența sau fluorescența anumitor substanțe, ca $[Pt(CN)_4]$ Ba, ZnS etc;

— provoacă fenomene chimice, cum ar fi de exemplu colorarea în violet sau brun a sticlei, descompunerea apei în hidrogen și oxigen și impresionarea plăcilor fotografice;

— provoacă fenomene fiziologice; radiațiile acționează asupra țesutului vegetal și animal; acțiunea prelungită a acestor radiații provoacă distrugerea celulei. Celulele tinere, în curs de dezvoltare, sînt sensibile în mod deosebit la acțiunea acestor raze; această acțiune este selectivă și este folosită în tratamentul anumitor afecțiuni grave (radioterapie).

Sînt 40 de elemente radioactive, dar radioactivitatea radiului este cu mult mai mare decît a celorlalte elemente; așa, de exemplu, radioactivitatea radiului este de cîteva milioane de ori mai mare ca aceea a uraniului.

Toate efectele provocate de radiațiile corpurilor radioactive sînt o dovadă a energiei transportate de aceste radiații; se știe că energia, sub diferitele ei forme, poate fi transformată ușor și complet în căldură și măsurată în unități calorice. Energia dezvoltată în transformările radioactive nu face excepție de la această regulă; dacă de exemplu închidem o substanță radioactivă într-un tub de plumb, razele emise sînt absorbite de plumb și toată energia este transformată în căldură. Experiențe precise au arătat că 1 g radiu dezvoltă 135 de calorii într-o oră, această energie fiind datorită aproape în întregime transformării energiei cinetice a razelor în căldură.

Preparatele de radiu închise în tuburi, prin radiațiile lor, lovesc necontenit pereții tubului, care sînt străbătuți de razele β și γ. Razele α sînt însă reținute din cauza masei lor mari. Prin această oprire, ele transformă energia lor cinetică în căldură și de aceea temperatura tubușorului cu preparatul de radiu este de obicei de trei ori mai mare decît aceea a mediului ambiant. În felul acesta se explică producerea de căldură continuă și spontană de către radiu.

Radioactivitatea a dat o lovitură hotărîtoare concepției despre atomul omogen, indestructibil și indivizibil, dovedind că atomul se poate desface la rîndul lui în alte părți și mai mici și cu alte proprietăți. Procesele radioactive nu sînt de natură moleculară, radioactivitatea fiind o proprietate a atomului.

Razele cosmice. Au fost descoperite de G. Hess (1912) și provin din spațiul interplanetar.

Natura razelor cosmice este complexă, ele fiind formate din particule încărcate electric și din fotoni (particule de lumină), fără sarcină electrică.

În contact cu particulele atmosferei, ele pot provoca transformarea particulelor încărcate electric în fotoni și invers. Cînd întîlnesc nucleele

elementelor, iau naştere radiaţii ce se răspîndesc în toate direcţiile. Aceste radiaţii într-un cîmp magnetic dau perechi de traiectorii, care aparţin cuplurilor de electroni pozitivi şi negativi.

Razele cosmice au o energie cu mult mai mare decît razele γ, precum şi o extraordinară putere de pătrundere (străbat straturi de plumb de 3—4 m).

2. STRUCTURA ATOMULUI DE HIDROGEN ŞI A CELORLALŢI ATOMI

Protoni, electroni, neutroni, pozitroni, ioni etc. Descoperirea la sfîrşitul secolului trecut a razelor X (1895), a radioactivităţii (1896) şi a radiului (1898) a răsturnat concepţiile noastre asupra structurii materiei. Cele mai minunate descoperiri în acest domeniu au arătat că atomul are o structură complicată, asemănătoare unui sistem planetar şi că şi acesta este guvernat de legile lui Kepler.

Pentru a reprezenta constituţia atomilor s-au propus diferite modele; cel mai apropiat de realitate pare a fi însă modelul lui E. Rutherford (1911), modificat şi completat ulterior de N. Bohr (1913).

După Rutherford, atomul unui element este format din două regiuni distincte: o regiune care formează nucleul şi o regiune periferică, care se întinde pe o suprafaţă relativ foarte mare, în jurul nucleului. În nucleu se găseşte, practic vorbind, toată cantitatea de materie (întreaga masă) a atomului, care ocupă un volum foarte mic; toată această cantitate de materie a nucleului este încărcată cu electricitate pozitivă. În regiunea periferică a nucleului roiesc una sau mai multe particule de masă foarte mici, de electricitate negativă, numite *electroni*.

Electronii sînt atraşi de încărcătura pozitivă a nucleului, conform legii lui Coulomb. Distanţa dintre nucleu şi electroni este foarte mare, din care cauză cea mai mare parte din volumul atomului este gol. Numai în felul acesta se poate explica străbaterea razelor α şi β prin gaze şi mai ales prin plăci metalice.

Atomul unui element formînd un sistem neutru din punct de vedere electric, s-a ajuns la concluzia că în atomul fiecărui element trebuie să avem tot atîţia electroni, care gravitează în jurul nucleului, cîte unităţi de masă pozitivă se găsesc în nucleul central.

Structura atomului de hidrogen. Bohr considera atomul de hidrogen, care este cel mai uşor atom[1], ca format dintr-un nucleu avînd o singură sarcină elementară pozitivă, iar în regiunea periferică a nucleului, pe o orbită, găsindu-se o singură sarcină elementară negativă.

Sarcina elementară de electricitate negativă se numeşte *electron* şi reprezintă cea mai mică particulă de electricitate negativă. Electronul este deci considerat ca o unitate de electricitate negativă şi se înseamnă cu e^- sau cu 0.

[1] Şi de la care derivă atomii celorlalte elemente, după cum a afirmat prima dată medicul englez Prout în 1815.

Sarcina elementară de electricitate pozitivă se numește *pozitron*; pozitronul reprezintă cea mai mică particulă de electricitate pozitivă, din care cauză este considerat ca o unitate de electricitate pozitivă. Pozitronul are aceeași masă ca și electronul, cu deosebirea numai că este încărcat cu electricitate pozitivă, din care cauză pozitronul este considerat ca un electron pozitiv.

După descoperirea acestui electron pozitiv de către fizicianul C. I. Anderson (1932), s-a propus ca electronul negativ să fie numit *negaton*. În mod obișnuit însă, pentru particula de electricitate negativă se folosește numele de electron, iar pentru aceea de electricitate pozitivă, numele de pozitron, simbolul pozitronului fiind e^+ sau $\oplus$. Nucleul atomului de hidrogen — adică atomul de hidrogen fără electron — a fost numit de Rutherford *proton*. Protonul, prin urmare, reprezintă o particulă materială pozitivă.

Să ne închipuim o bilă fixă foarte grea, dar foarte mică (avînd mărimea unui grăunte de nisip), în jurul căreia gravitează, pe o orbită aproape circulară, la o distanță de circa 100 m și cu o viteză foarte mare, o altă bilă foarte ușoară, avînd un volum enorm (de mărimea unui bob de mazăre), în raport cu acela al bilei centrale. Un atare sistem redus la dimensiuni atît de mici, încît să poată încăpea într-o sferă, avînd un diametru de a zecea milioana parte dintr-un milimetru, ne oferă o imagine destul de bună a atomului de hidrogen. Bila centrală formează nucleul și este încărcată cu electricitate pozitivă. Bila periferică formează electronul, care se învirtește în jurul nucleului ca un satelit în jurul planetei și este încărcat cu electricitate negativă; masa electronului este foarte mică, reprezentînd circa a doua mia parte din masa totală a atomului. Atomul fiind un sistem electric neutru, încărcătura electronului neutralizează deci pe aceea a nucleului.

Structura atomică a celorlalte elemente. Ca și atomul de hidrogen, atomii celorlalte elemente sînt alcătuiți, după N. Bohr, dintr-un nucleu și o regiune periferică de natură electronică. Deosebirea dintre atomul de hidrogen și atomii celorlalte elemente constă în primul rînd în faptul că hidrogenul este constituit, după cum am văzut, dintr-un singur proton și un singur electron, pe cînd atomii celorlalte elemente au nucleul format din mai mulți protoni, iar regiunea periferică din mai mulți electroni; acești electroni se grupează în jurul nucleului pozitiv, pe orbite concentrice, formînd o serie de „pături" succesive, al căror număr variază pentru atomii diferitelor elemente de la 1 la 7, astfel:

a) atomul de heliu este format dintr-un nucleu pozitiv și doi electroni dispuși pe o singură orbită, formînd adică o singură pătură concentrică (fig. 13, *a*);

b) atomul de oxigen este format dintr-un nucleu pozitiv și opt electroni, dispuși pe

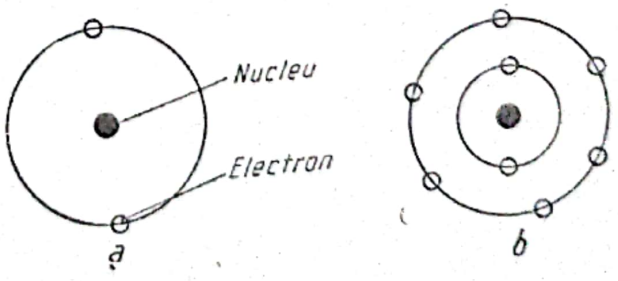


Fig. 13 — Structura atomului de heliu (a) și de oxigen (b)

Scanned with OKEN Scanner

două orbite, formînd adică două pături concentrice (figura 13, *b*);

c) atomul de uraniu care are constituția cea mai complexă este format dintr-un nucleu pozitiv și 92 de electroni, dispuși în șapte pături concentrice etc.

În al doilea rînd, spre deosebire de nucleul atomului de hidrogen, în nucleul atomic al celorlalte elemente se mai găsesc în afară de protoni și particule materiale neutre, care au fost numite *neutroni* și care au aproximativ aceeași masă ca și protonii cu deosebirea că aceștia din urmă sînt lipsiți de orice sarcină electrică. Neutronul, al cărui simbol este reprezentat cu litera *n*, poate fi considerat ca un fel de atom de hidrogen, al cărui electron a căzut în interiorul nucleului, neutralizîndu-și astfel sarcinile electrice antagoniste. Datorită faptului că neutronii n-au sarcină electrică ei posedă o capacitate uriașă de pătrundere. Această însușire a neutronilor este folosită în fizica nucleară, pentru a pătrunde în interiorul nucleului atomic.

Atomii elementelor sînt formați deci din neutroni, protoni și electroni periferici, cu excepția atomului de hidrogen, care este format numai dintr-un singur proton și un singur electron periferic.

Toți electronii sînt identici, oricare ar fi natura elementului care îi produce sau oricare ar fi condițiile în care ei iau naștere.

Între nucleul și electronii periferici sau planetari ai unui atom se exercită influențe reciproce. Într-adevăr, electronii sînt supuși la două forțe antagoniste și anume o forță de atracție — exercitată de sarcinile pozitive ale nucleului — și o forță de respingere, datorită faptului că acești electroni se mișcă în jurul nucleului, cu o iuțeală enormă, provocînd o forță centrifugă, care tinde să-i arunce cît mai departe de nucleu. Cînd cele două forțe antagoniste sînt egale ca intensitate, nucleul și electronii periferici se găsesc în stare de echilibru, din care rezultă atomii materiali.

Proprietățile diferitelor elemente chimice sînt datorite existenței particulelor care compun atomul lor și anume naturii lor electrice, dimensiunii lor și numărului lor. Faptul că atomul este constituit din particule materiale bine definite duce la ideea că materia are o structură discontinuă.

Din punct de vedere electric, atomul formează un sistem neutru; această neutralitate a atomului este datorită faptului că numărul sarcinilor electrice negative, adică numărul electronilor periferici, este egal cu acela al sarcinilor electrice pozitive libere, adică al protonilor din nucleu. Astfel, numărul sarcinilor pozitive (numărul protonilor) din nucleul atomic al hidrogenului este 1, din acela al heliului este 2, din acela al litiului este 3, din acela al beriliului este 4 și așa mai departe. S-a constatat astfel că numărul acestor sarcini pozitive, pe care le conține nucleul atomic al diferitelor elemente[1], crește cu o unitate, cu cît greutatea atomică a elementelor este mai mare. Și dacă ținem seamă că numărul sarcinilor pozitive ale atomului de hidrogen, care este atomul cel mai ușor, este egal cu 1, se constată că valorile care exprimă numărul protonilor din nucleul atomic al unui element sînt identice cu acelea care exprimă numărul de ordine al elementului respectiv din sistemul periodic.

[1] Și prin urmare și numărul electronilor periferici ai atomilor acestor elemente.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă din diferite cauze un electron este îndepărtat din configurația unui atom neutru, acest atom rămîne încărcat cu o sarcină elementară pozitivă. Se formează astfel un atom încărcat cu o sarcină electrică pozitivă, care se numește un *ion monovalent*.

Dacă din configurația unui atom dispar doi electroni, atomul devine un ion pozitiv bivalent etc. Ionii pozitivi se numesc *cationi*, spre deosebire de ionii negativi care se numesc *anioni*. Cationii sînt deci atomi sau grupări atomice încărcate pozitiv, iar anionii, atomi sau grupări atomice încărcate negativ. Anionii iau naștere pe seama atomilor sau grupărilor atomice care pot capta unul sau mai mulți electroni. Din hidrogen rezultă numai un cation monovalent; din heliu poate rezulta un ion monovalent sau unul bivalent, după cum atomul de heliu pierde unul sau doi electroni. Ionul pozitiv bivalent al heliului constituie particulele α din substanțele radioactive și din razele catodice. Prin urmare, electronii, care se mișcă în jurul nucleului central al atomului, determină formarea ionilor.

Numărul sarcinilor elementare pozitive libere din nucleul atomic al diferitelor elemente este egal — astfel cum au arătat H. Moseley și Van der Bröck în 1913 — cu numărul de ordine al elementelor înscrise în sistemul periodic.

Diferența dintre greutatea atomică a unui element și numărul protonilor pe care-l conține nucleul acelui element ne dă numărul neutronilor.

După Bohr, electronii exteriori se învîrtesc în jurul nucleului central, ca și planetele în jurul soarelui. Prin urmare, un atom poate fi comparat cu un sistem solar. Drumurile parcurse de electroni sînt eliptice; pentru comoditate, ele se notează prin cercuri.

După Bohr, electronii se pot mișca numai pe anumite orbite stabile. Un electron, care se poate găsi la diferite distanțe de nucleu, pe diferite orbite stabile, prin absorbție de energie (de căldură, de electricitate), poate trece de pe orbita stabilă pe alta mai îndepărtată; cînd acest electron revine pe orbita stabilă, de mai înainte, el emite energia pe care o absorbise și dă naștere astfel unor radiații, care formează spectrul caracteristic al elementului.

Fenomenele chimice au loc numai prin schimbul electronilor exteriori. Fenomenele radioactive se petrec însă numai în nucleu. În nucleu există mase pozitive și negative, care se neutralizează reciproc, formînd neutroni, precum și un excedent de mase elementare pozitive (ale protonilor), care corespund numărului de electroni exteriori și numărului de ordine al elementului din sistemul periodic.

Dacă din nucleu a fost expulzat un electron (raze β), rămîne o masă pozitivă liberă și atomul nou rezultat are un număr de ordine mai mare cu o unitate decît atomul din care a luat naștere.

Cînd din nucleu pleacă o particulă α — care are două sarcini elementare pozitive — numărul maselor elementare pozitive rămase în nucleu scade cu două unități, și prin urmare numărul de ordine al atomului rezultat este mai mic cu două unități. În acest caz, atomul s-a dezintegrat.

Dacă o dată cu particula α pleacă din nucleu și două particule β, numărul de ordine al atomului nou apărut rămîne neschimbat, deoarece numărul de sarcini elementare pozitive libere din nucleul atomului rămîne

același; masa atomului a suferit însă o schimbare. În acest caz, electronii exteriori se găsesc în același număr, atît în elementul care a suferit schimbarea radioactivă (transmutația), cît și în cel rezultat din această schimbare. Ne găsim în acest caz în prezența a două elemente care au aceleași proprietăți chimice[1], același număr de ordine, masa lor fiind însă diferită; astfel de elemente se numesc *izotopi*.

Pînă în anul 1928, nucleul atomic era considerat ca format din particule α, protoni și neutroni. W. Heisenberg presupune însă că nucleul atomic este constituit numai din neutroni și protoni.

Proprietățile chimice ale unui atom depind practic numai de constituția învelișului electronic și prin aceasta numai de numărul protonilor (deci de numărul sarcinilor pozitive ale nucleului); numărul de neutroni poate să varieze în orice limite.

După cum rezultă din sistemul periodic al lui Mendeleev, pînă la calciu, numărul neutronilor este aproximativ egal cu numărul protonilor, astfel că greutatea atomică este de circa două ori mai mare decît numărul atomic. De la calciu înainte însă, numărul neutronilor crește peste acela al protonilor, astfel că:

33 As	$\longrightarrow$	33 protoni + 42 neutroni
55 Cs	$\longrightarrow$	55 protoni + 78 neutroni
79 Au	$\longrightarrow$	79 protoni + 118 neutroni
92 U	$\longrightarrow$	92 protoni + 146 neutroni

Cînd în nucleul atomic numărul neutronilor crește peste acela al protonilor, nucleul începe să-și piardă stabilitatea. De aici și cauza dezintegrării elementelor grele, adică a elementelor care sînt mai bogate în neutroni; de aici și radioactivitatea anumitor elemente.

În rezumat, totalitatea faptelor ne arată că la baza alcătuirii atomului stau patru constituienți fundamentali și anume: electronul, protonul, neutronul și pozitronul.

Neutronul și protonul au masa egală cu 1, electronul negativ ca și cel pozitiv au masa atît de mică, încît practic este neglijată[2].

Nucleul încărcat cu sarcini pozitive este compus din neutroni și protoni; în nucleu este concentrată toată masa atomică.

Împrejurul nucleului sînt electronii. În atomul neutru, numărul de electroni din jurul nucleului este egal cu numărul sarcinilor pozitive (protoni) din nucleu. Acest număr este o caracteristică a elementului și poartă numele de *număr atomic*.

Masa atomică este dată de numărul neutronilor, plus cel al protonilor din nucleu.

Masa atomică nu caracterizează elementul, același element, cu același număr de ordine, poate avea mase atomice diferite; astfel de atomi se numesc *izotopi*. Masele atomice ale elementelor obișnuite nu sînt exacte,

---

[1] Proprietățile chimice ale elementelor sînt datorite electronilor.

[2] Particularitatea distinctivă a pozitronului este durata redusă a existenței lui, care este egală în medie cu 10^{-7} secunde. Aceasta explică de ce pozitronul a rămas multă vreme necunoscut.

deoarece acestea sînt constituite din mai mulți izotopi, amestecați în proporții diferite.

Prin asocierea particulelor fundamentale iau naștere tot felul de atomi și din aceștia numărul enorm de molecule diferite, care reprezintă tot atîtea forme pe care le ia materia în mișcare.

3. STRUCTURA ATOMILOR ȘI CLASIFICAREA PERIODICĂ A ELEMENTELOR

După cum am văzut, edificiul atomic al elementelor este format din două părți — nucleul și o regiune periferică electronică. Nucleul la rîndul lui este constituit din particule materiale neutre, numite neutroni și din particule materiale încărcate cu electricitate pozitivă, numite protoni, a căror masă este practic identică cu a neutronilor; nucleul are o masă considerabilă și un volum foarte mic. Regiunea periferică a nucleului este formată din electroni încărcați cu electricitate negativă; ei gravitează în jurul nucleului și sînt dispuși în una sau mai multe pături. Masa electronilor este atît de mică în raport cu aceea a protonilor, respectiv a neutronilor, încît din punct de vedere practic poate fi neglijată; în schimb, volumul electronilor este considerabil față de acela al nucleului. Fiecare din atomii elementelor are un număr egal de protoni și de electroni; cum atomul formează un sistem neutru, sarcina electrică a unui proton este egală cu sarcina electrică a unui neutron.

Nucleul, numărul atomic și greutatea atomică a elementelor. Izotopi și izobari. O serie de cercetări mai noi au permis să se determine numărul sarcinilor pozitive (numărul protonilor) pe care le conține nucleul atomic al elementelor. S-a aflat astfel că numărul sarcinilor pozitive din nucleul atomic al hidrogenului este 1, din acela al heliului este 2, din acela al litiului este 3, din acela al beriliului este 4 etc., constatîndu-se astfel că numărul sarcinilor pozitive pe care le conține nucleul atomic al diferitelor elemente[1] crește cu o unitate, cu cît greutatea atomică a elementului este mai mare. Și dacă ținem seamă că numărul sarcinilor pozitive ale atomului de hidrogen — care este atomul cel mai ușor — este egal cu 1, se constată că cifrele care exprimă numărul protonilor din nucleul atomic al unui element[2] sînt identice cu acelea care exprimă numărul de ordine al elementului respectiv din sistemul periodic. Între numărul protonilor (și deci al electronilor) pe care îi conține atomul unui element și locul pe care-l ocupă acel element în sistemul periodic este, prin urmare, o strînsă legătură.

Numărul de ordine pe care îl are un element arată locul pe care-l ocupă acel element în sistemul periodic, precum și numărul sarcinilor pozitive ale nucleului (respectiv numărul electronilor) pe care-l are atomul acelui element. Acest număr poartă numele de *număr atomic*.

[1] Și prin urmare crește și numărul electronilor periferici pe care îi conțin atomii diferitelor elemente

[2] Respectiv numărul electronilor periferici pe care îi conține atomul unui element

În lumina acestor date noi, cum apare structura atomică a diferitelor elemente și în ce raporturi se găsesc atomii diferitelor elemente? Să examinăm structura cîtorva atomi.

— Hidrogenul are greutatea atomică 1 și numărul atomic 1; acest atom are deci un electron și un proton.

— Heliul are greutatea atomică 4 și numărul atomic 2; acest atom are deci doi protoni și doi electroni; masa sa nu poate fi dată deci numai de protoni, ci și de doi neutroni (căci 4—2 = 2 neutroni).

— Sodiul are greutatea atomică 23 și numărul atomic 11; atomul acestui element are deci (23—11) 12 neutroni, 11 protoni și 11 electroni.

— Uraniul are greutatea atomică 238 și numărul atomic (numărul de ordine în sistemul periodic) 92; atomul acestui element are prin urmare (238—92) 146 neutroni, 92 protoni și 92 electroni. Cum masa electronilor este extrem de mică față de aceea a nucleului (a neutronilor și protonilor), se înțelege deci că greutatea atomică a elementelor este dată de numărul neutronilor, plus numărul protonilor.

Numărul de ordine al unui element este același cu numărul atomic ce rezultă din legea lui Moseley. Pentru a putea stabili numărul sarcinilor nucleelor, trebuie să arătăm mai întîi noțiunea de spectre cu raze X.

Să proiectăm un fascicul de lumină „albă solară" pe o prismă de sticlă (fig. 14). Vom vedea că fasciculul luminos se descompune în raze de culorile curcubeului. Fiecare din aceste raze are o anumită lungime de undă λ (lambda) și o anumită frecvență a vibrațiilor (ν) (adică un anumit număr de unde se succed într-o secundă).

Pe ambele părți se găsesc raze invizibile infraroșii și ultraviolete; deasupra radiațiilor roșii, razele infraroșii, care sînt raze calorice; sub radiațiile violete, razele ultraviolete, denumite raze chimice.

Explicația acestui fenomen constă în faptul că lumina este compusă din radiații de diferite lungimi de undă, care, trecînd prin prismă, sînt deviate de ea în mod inegal, formînd ceea ce poartă numele de spectru.

Se pot obține spectre nu numai printr-o prismă obișnuită, ci și prin rețele de difracție. Drept rețea de difracție se utilizează o lamă de sticlă, pe suprafața căreia s-au trasat linii paralele cu un diamant, la distanțe foarte mici una de alta (ca de exemplu 1 000—1 500 de linii pe distanța de 1 mm).

Cercetînd spectrele date de corpurile solide sau de lichide, cînd radiațiile lor trec prin rețelele de difracție, se observă spectre continue, caracteristice fiecărui corp. Dacă însă în loc de corpuri solide sau lichide avem gaze sau vapori incandescenți, spectrul acestora conține numai anumite radiații, el numai este continuu, nu vom mai avea benzi colorate diferit una lîngă alta, ci vom avea o serie de linii

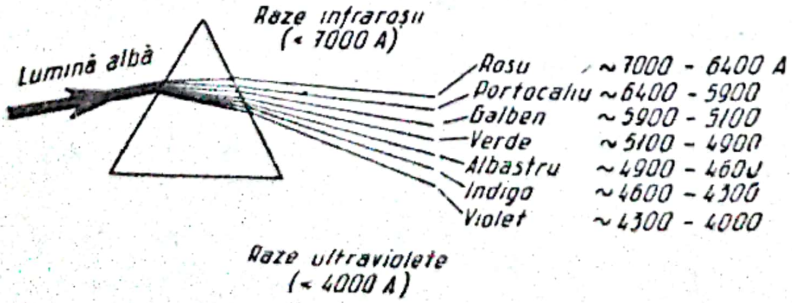


Fig. 14 — Descompunerea luminei printr-o prismă

colorate, ce sînt separate între ele prin intervale întunecate, linii ce sînt diferite ca număr, culoare și așezare, după natura gazului sau a vaporilor.

De exemplu, vaporii de potasiu dau drept spectre două linii roșii și una violet, vaporii de calciu, cîteva linii roșii, galbene, verzi etc.

Mai interesante sînt însă spectrele date de razele X. Aceste spectre însă nu pot fi obținute prin prisme obișnuite sau prin rețele de difracție, întrucît lungimea de undă a razelor X este mult mai mică decît 4 000 Å și anume de 20—0, 1 Å.

M. L a u e, în anul 1912, a folosit cristalele drept rețea de difracție. Acest lucru a fost posibil, datorită faptului că așezarea atomilor în rețeaua cristalină se face la distanțe foarte apropiate de lungimea de undă a razelor X și deci cristalul, datorită rețelei sale cristaline, poate juca rolul unei rețele de difracție. Cu ajutorul razelor X s-au putut cerceta spectrele aproape tuturor substanțelor.

În cazul cînd spectrul unui element nu este cercetat în lumina obișnuită, ci cu ajutorul razelor X, acest spectru este constituit, pentru fiecare element, din linii sau grupe de linii, care au o poziție definită, caracteristică fiecărui element.

M o s e l e y, în anul 1913, studiind spectrele date de diferite elemente cu raze X, a găsit că o dată cu creșterea numărului de ordine al elementelor, liniile fiecărei serii se deplasează regulat spre lungimile de undă mai mici. Aceasta constituie legea lui M o s e l e y, care poate fi exprimată astfel : *rădăcinile pătrate ale valorilor inverse ale lungimilor de undă sînt funcțiuni liniare ale numerelor de ordine ale elementelor.* El a stabilit și o relație matematică, ce leagă lungimea de undă de numărul de ordine. Să însemnăm cu λ lungimea de undă, cu Z numărul de ordine, iar a și b fiind două constante, relația dată va fi :

$$a(Z-b)=\sqrt{\frac{1}{\lambda}}$$

Luînd pe abscisă numărul de ordine al elementelor și pe ordonată rădăcinile pătrate ale inverselor lungimilor de undă, acest raport se poate reprezenta printr-o dreaptă.

Dacă se așază cele 92 de elemente în ordinea crescîndă a greutății lor atomice, se observă că pentru toate elementele corespunde un punct pe această curbă. Dacă un element este lipsă, curba devine discontinuă și în felul acesta, cu ajutorul analizei spectrale cu raze X, s-a putut verifica așezarea elementelor din sistemul periodic.

S-a constatat, de asemenea, că cele patru anomalii ale sistemului — argon-potasiu, cobalt-nichel, telur-iod și thoriu-

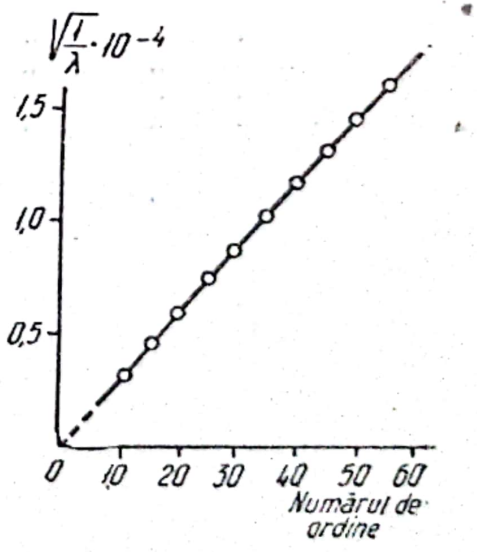


Fig. 15 — Variația numărului de ordine cu lungimea de undă

protoactiniu — sînt juste, locul ocupat de fiecare element fiind acela dat de M e n d e l e e v.

Legea lui M o s e l e y a dus la concluzia că numărul de ordine al unui element indică numărul sarcinilor pozitive ale nucleului său, concluzie confirmată mai tîrziu prin măsurarea directă a numărului de sarcini pozitive din nucleele atomice ale cuprului, argintului și platinei.

În ceea ce privește spectrul pe care-l prezintă fiecare element la raze X, s-a găsit că fiecărui element îi corespunde un spectru propriu, care diferă de spectrele celorlalte elemente. Spectrele fiecărui element sînt în majoritatea cazurilor destul de complicate, unele elemente dînd spectre cu un număr enorm de mare de linii.

În ceea ce privește spectrul hidrogenului, el este cel mai simplu, fiind compus din cinci linii (două linii violet, una roșie una verde și una albastră).

Pe baza tuturor acestor date se pot deci constata următoarele:

a) Numărul atomic al unui element este determinat de numărul protonilor și deci și de numărul electronilor pe care-i conține atomul unui element.

b) Greutatea atomică a unui element este determinată de numărul protonilor și al neutronilor pe care îi conține nucleul atomic al acelui element.

c) Protonul ca și neutronul reprezintă unitatea de greutate atomică care este egală cu masa atomică de hidrogen.

d) Greutățile atomice ale elementelor pot fi deci considerate ca multiplii ai greutății atomice a hidrogenului, atomii diferitelor elemente nereprezentînd decît agregate de atomi de hidrogen, avînd o regiune electronică periferică, diferită de la atom la atom.

Această ultimă concluzie este însă contrazisă de existența a numeroase greutăți atomice, reprezentate prin numere fracționare, așa de exemplu:

hidrogenul,	cu	greutatea	atomică	1,0081;	nichelul,	cu	greutatea	atomică 58,69;
azotul,	„	„	„	14,008;	cadmiul,	„	„	„ 112,41;
magneziul,	„	„	„	24,32;	telurul,	„	„	„ 127,50;
clorul,	„	„	„	35,457;	bariul,	„	„	„ 137,36.
potasiul,	„	„	„	39,096;				

Contrazicerea este însă numai aparentă. Explicația greutăților atomice, reprezentate prin numere fracționare, a fost dată în urma descoperirii *izotopilor*.

Fizicianul H. U r e y a izolat în anul 1932 un atom de hidrogen, a cărui masă atomică era de două ori mai mare decît aceea a hidrogenului obișnuit. Acest atom a fost numit *hidrogen greu* sau *deuteriu*. Proprietățile chimice ale hidrogenului greu sînt aproape identice cu acelea ale hidrogenului de masă atomică 1, care a luat numele de hidrogen ușor sau protiu[1].

Și cum proprietățile fizice și mai ales cele chimice ale elementelor nu sînt date de nucleul atomic, ci de pătura electronică periferică, rezultă că în cazul hidrogenului greu ne găsim în fața unui element, avînd același

[1] Ceea ce se numește în mod obișnuit hidrogen este un amestec de deuteriu și protiu în proporție de aproximativ 1 :5 500

număr atomic ca și cel al hidrogenului ușor, care însă nu diferă decît prin masa lui atomică. Astfel de elemente, avînd greutăți atomice diferite, dar care ocupă același loc în sistemul periodic și care prin urmare au proprietăți chimice identice și unele proprietăți fizice diferite, se numesc elemente *izotope*.

Izotopii, avînd greutăți atomice diferite, dar proprietăți chimice identice, se diferențiază între ei numai prin nucleul lor atomic, prin structura lor nucleară, nu și prin pătura lor electronică. Și cum electronilor periferici ai unui atom îi corespunde un nucleu cu un număr egal de protoni, urmează că izotopii unui element se diferențiază între ei numai prin numărul neutronilor din nucleu. Astfel, clorul are doi izotopi : clorul 1 cu masa atomică 35 și clorul 2 cu masa atomică 37. Acest element avînd numărul atomic 17, rezultă că structura celor doi izotopi va fi următoarea :

	Clorul 1	Clorul 2
Numărul atomic	17	17
Electronii periferici	17	17
Protoni în nucleu	17	17
Neutroni în nucleu	18	20
Total protoni + neutroni =	35	37

Cei doi izotopi ai clorului se deosebesc între ei numai prin doi neutroni ; tot așa stau lucrurile și cu celelalte elemente.

Deci, cînd numărul neutronilor variază, masa atomică a unui element se schimbă, numărul atomic rămîne însă același, din care cauză elementul își păstrează același loc în sistemul periodic și deci aceleași proprietăți chimice.

Pentru a diferenția între ei izotopii aceluiași element, se scriu în partea stîngă a simbolului elementului doi indici, unul sus reprezentînd masa atomică, iar altul jos, reprezentînd numărul atomic, astfel :

$$_{1}^{1}H \quad _{1}^{2}H \qquad _{17}^{35}Cl \quad _{17}^{38}Cl$$

Cercetările de pînă acum au arătat că foarte multe din elementele chimice nu sînt unitare, ci amestecuri de izotopi, astfel de exemplu azotul formează un amestec de doi izotopi, avînd greutățile atomice 14, respectiv 15 ; magneziul formează un amestec de trei izotopi, avînd fiecare greutățile atomice 24, 25 și 26.

Sînt prin urmare mai multe feluri de atomi de hidrogen, mai multe feluri de atomi de clor, mai multe feluri de atomi de azot etc. Toți acești izotopi ai aceluiași element sînt considerați ca elemente gemene.

Greutățile atomice ale izotopilor sînt reprezentate prin numere întregi. Elementele chimice, care reprezintă amestecuri de izotopi în proporție diferită, nu mai au însă greutăți atomice reprezentate prin numere întregi. Astfel, după cum am văzut, clorul reprezintă un amestec de doi izotopi, avînd greutatea atomică 35, respectiv 37 ; acești doi izotopi se găsesc amestecați în proporție de 77,1 %, respectiv 22,9 %, din care cauză greutatea atomică a clorului este reprezentată prin numărul fracționar 35,457. Greutatea atomică obișnuită a unui element rezultă deci

din media greutăţilor atomice ale izotopilor, amestecaţi în anumite proporţii.

De obicei, proporţia în care se găsesc izotopii într-un acelaşi element este aceeaşi, oricare ar fi regiunea unde se află elementul. Acest fapt a fost verificat pentru siliciu, unul din elementele cele mai răspîndite în natură. Nu acelaşi lucru se poate spune despre plumb, greutatea atomică a plumbului depinzînd de originea lui (explicaţie ce va fi dată la elementele radioactive). La fel hidrogenul, pe cînd în apă proporţia între deuteriu şi protiu este 1 :5 500, în apa mărilor, în gheţari şi în apa de cristalizare a multor minerale această proporţie este de 1 : 3 500.

În genere, numărul izotopilor unui element creşte o dată cu greutatea atomică, iar elementele la care nu s-au găsit izotopi sînt în număr de 23 şi anume: heliul, beriliul, fluorul, sodiul, aluminiul, fosforul, scandiul, vanadiul, manganul, arsenul, ytriul, niobiul, iodul, cesiul, lantanul, praseodmiul, terbiul, holmiul, tuliul, tantalul, aurul, bismutul, thoriul.

Existenţa izotopilor ne permite deci să reabilităm ipoteza lui William Prout (1815): „greutăţile atomice ale elementelor fiind reprezentate prin numere întregi, toate elementele chimice pot fi considerate ca produse de condensare a atomilor identici de hidrogen".

Existenţa izotopilor ne arată că o clasificare a elementelor după numărul atomic (numărul de ordine) este mai judicioasă decît aceea după greutatea atomică a elementelor. Clasificarea elementelor după numărul atomic nu mai consideră de exemplu o anomalie misterioasă aşezarea în tabelul lui Mendeleev a argonului înaintea potasiului, a cobaltului înaintea nichelului sau a telurului înaintea iodului.

Din cauza izotopiei se poate întîmpla ca doi izotopi, a două elemente diferite, să aibă aceeaşi masă atomică; numărul atomic al acestor două elemente va fi însă diferit. Aşa se întîmplă de pildă cu un izotop al osmiului şi altul al reniului, care au respectiv numerele de ordine 75 şi 76 şi greutatea atomică 187, sau cu unii izotopi ai vanadiului şi cromului, care au numerele de ordine 23 şi 24 şi greutatea atomică 50, sau ai argonului, potasiului şi calciului, care au numerele de ordine 18, 19, 20, iar greutatea atomică 40.

Scrierea acestora va fi făcută astfel:

$$^{187}_{76}Os \quad ^{187}_{75}Re \qquad ^{50}_{23}V \quad ^{50}_{24}Cr \qquad ^{40}_{18}Ar \quad ^{40}_{19}K \quad ^{40}_{20}Ca$$

Astfel de elemente, avînd aceeaşi greutate atomică, dar proprietăţi deosebite, datorită faptului că au numere atomice diferite, se numesc *izobare.*

Izobarele ne dau indicaţii asupra stabilităţii elementelor. Legea lui Matauch afirmă că „nu există perechi de izobare stabile, dacă numărul lor de ordine diferă numai cu o unitate, astfel: $^{50}_{22}Ti$ şi $^{50}_{24}Cr$ sînt stabile, iar izobarul $^{50}_{13}V$ este instabil (radioactiv). La fel $^{40}_{18}Ar$ şi $^{40}_{20}Ca$ sînt stabile, pe cînd izobarul $^{40}_{19}K$ este radioactiv.

Electronii, aşezarea lor şi periodicitatea proprietăţilor elementelor. Am văzut că atunci cînd trecem de la un element la altul în sistemul periodic, numărul electronilor creşte cu o

unitate la atomul imediat următor. Acest număr variază de la 1, în cazul hidrogenului, pînă la 92, în cazul uraniului, care este elementul cel mai greu.

După cum am văzut, acești electroni roiesc în jurul nucleului, nu însă la aceeași distanță toți, ci pe grupe, la distanțe diferite, formînd zone concentrice de circulație, numite *pături*, orbite sau nivele, în interiorul cărora circulația electronilor este liberă.

Electronii care se găsesc în ultima pătură concentrică, în pătura exterioară, și care după cum vom vedea determină valența atomică, sînt în număr variabil, dar limitat de la 1 pînă la 8.

Cum sînt așezați electronii în jurul nucleului atomic? În cazul hidrogenului, cum a arătat B o h r, electronul se mișcă pe o orbită. Heliul posedă doi electroni, care se mișcă pe o singură orbită, ca și în cazul hidrogenului. Litiul posedă trei electroni, dintre care doi se mișcă pe o orbită interioară, iar cel de al treilea electron se mișcă pe a doua orbită exterioară. Sodiul posedă 11 electroni, dintre care doi se mișcă pe orbita interioară a heliului, opt pe a doua orbită, iar cel de al 11-lea electron se mișcă pe a treia orbită, singur, determinînd astfel în jurul nucleului a treia pătură concentrică de circulație a electronilor.

Cercetările au arătat astfel că așezarea electronilor în jurul nucleului se face în cazul diferitelor elemente în pături concentrice, al căror număr variază de la 1 la 7 și care au fost denumite de fizicieni (începînd de la nucleu către exterior) cu literele K, L, M, N, O, P, Q.

Aceleași cercetări au arătat de asemenea că așezarea electronilor în pături diferite, precum și pe aceeași pătură, prezintă regularități în concordanță cu așezarea elementelor în sistemul periodic al elementelor. Astfel, de exemplu, să considerăm elementele celor de a doua și a treia perioade din sistemul lui Mendeleev; numărul atomic și prin urmare numărul total al electronilor, precum și numărul păturilor și așezarea electronilor pe aceste pături sînt date în tabelul 17.

Tabelul 17

Numărul păturilor și așezarea electronilor

Elementul		Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Numărul atomic		3	4	5	6	7	8	9	10
Distribuția electronilor în pături	K	2	2	2	2	2	2	2	2
	L	1	3	2	4	5	6	7	8

Elementul		Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	A
Numărul atomic		11	12	13	14	15	16	17	18
Distribuția electronilor în pături	K	2	2	2	2	2	2	2	2
	L	8	8	8	8	8	8	8	8
	M	1	2	3	4	5	6	7	8

Scanned with OKEN Scanner

Din această distribuție de electroni rezultă foarte bine atît periodicitatea proprietăților elementelor, cît și modificarea caracterelor chimice ale elementelor din aceeași perioadă. Într-adevăr, această așezare a electronilor duce la următoarele concluzii importante.

a) În aceeași perioadă, creșterea numărului de electroni se face în general în pătura electronică exterioară, număr care variază astfel de la 1 la 8, opt fiind maximul de electroni al acestei pături exterioare.

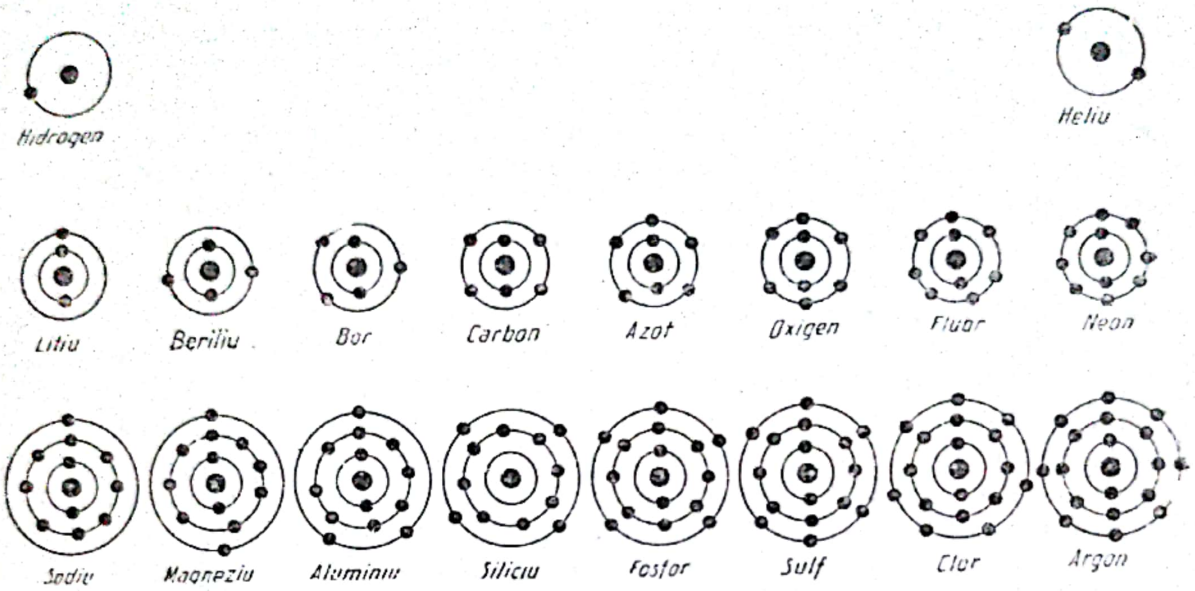


Fig. 16 — Așezarea electronilor pe orbite

b) Electronii din pătura exterioară corespund cu numărul grupe (sau al coloanei) din sistemul periodic.

c) Atomii elementelor din aceeași perioadă au același număr de pături concentrice de electroni.

d) Cînd pe ultima pătură se completează numărul de opt electroni se încheie o perioadă[1].

e) În măsura în care numărul electronilor crește peste acela al gazului nobil se formează o nouă pătură electronică și începe o nouă perioadă, astfel încît numărul păturilor electronice corespunde numărului de perioade din sistemul periodic.

f) Atomii elementelor din aceeași grupă (coloană) au același număr de electroni în pătura exterioară și aceeași așezare care, repetîndu-se periodic, imprimă elementelor din aceeași grupă proprietăți asemănătoare.

Periodicitatea proprietăților elementelor chimice nu este datorită prin urmare numărului total al electronilor, ci ea rezultă din așezarea electronilor periferici.

Se mai pot desprinde și alte concluzii din felul de așezare a electronilor în orbitele interioare. Valoarea lor este însă limitată, deoarece structura atomului pare a fi și mai complicată, după cum tind să arate cerce-

[1] Excepție face perioada I, unde heliul are o pătură formată numai din doi electroni

tările mai noi ale lui F. Pauli, N. Bohr, A. Sommerfeld și alții.

Așezarea electronilor din primele trei perioade ale sistemului periodic se poate reprezenta în mod schematic ca în figura 16.

Distribuția în pături a electronilor în atomii elementelor chimice este socotită astăzi a fi următoarea (tabelul 18).

După cum se constată, completarea straturilor electronice la atomii elementelor din perioadele mari este mai complicată.

Începînd cu elementul de la numărul de ordine 19 constatăm că electronii sînt repartizați pe patru straturi electronice. Pe ultimul strat însă, pe stratul *N*, numărul de electroni se menține la 2 (cu excepția *K*, care are pe stratul *N* un singur electron). În schimb, avem o creștere a numărului de electroni pe penultimul strat *M*. Astfel se petrec lucrurile pînă la cupru, elementul cu numărul de ordine 29. De la acesta înainte, în perioada a IV-a, pe penultimul strat, electronii sînt în același număr (18), iar în stratul periferic *N*, avem o creștere a numărului de electroni cu numărul de ordine.

În perioada a V-a apare un nou strat de electroni O. Pe acest strat, numărul de electroni este maximum 2, pe cînd pe stratul electronic *N* avem o creștere a numărului de electroni de la 8 la 18, pînă la rhodiu, iar mai departe, de la paladiu la xenon, pe stratul periferic O, numărul de electroni crește cu numărul de ordine, în schimb pe penultimul strat avem același număr de electroni 18.

În perioada a VI-a se adaugă un nou strat electronic *P*; pe acest strat se găsesc maximum doi electroni pentru elementele cu numărul atomic 55—78. De la 79 în sus, pe acest ultim strat electronic, avem o creștere a numărului de electroni cu numărul de ordine. În schimb, pe păturile interioare *N* și *O*, avem între numerele de ordine 57 și 78 o variație a numărului de electroni cu numărul de ordine al elementelor, la numerele de ordine mai mici creșterea fiind pe stratul *N*, iar la elementele cu numerele de ordine mai mari, pe penultimul strat *O*.

Același fenomen îl constatăm în perioada a VII-a : un strat electronic nou Q, cu maximum doi electroni și o variație a numărului de electroni pe penultimul strat *P*, ca și pe următorul *O*, pentru unele elemente.

Din cele arătate mai sus se constată că electronii sînt astfel dispuși pe diferitele orbite, încît la trecerea de la un element la altul, electronul distinctiv apare pe ultimul strat electronic, pe penultimul sau chiar pe al treilea strat periferic.

Cum am văzut mai sus, electronii roiesc în jurul nucleului pe anumite pături sau orbite. Mișcarea acestor electroni este însă ceva mai complicată, astfel cum a arătat-o Bohr. Pe baza teoriei cuantelor lui Planck, Bohr a stabilit următoarele trei postulate referitoare la această mișcare a electronilor.

— Un electron nu se poate mișca în jurul nucleului pe orice orbită, ci numai pe acele orbite (numite orbite stabile sau cuantice) care satisfac anumite condiții.

— Cînd electronul se mișcă pe una din orbitele stabile, el nu emite de loc energie.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 18

Repartiţia electronilor pe orbite

Perioade	Numărul de ordine şi denumirea elementelor	Simbolul	Numărul de electroni din straturi						
			K	L	M	N	O	P	Q
I	1. Hidrogen	H	1						
	2. Heliu	He	2						
II	3. Litiu	Li	2	1					
	4. Beriliu	Be	2	2					
	5. Bor	B	2	3					
	6. Carbon	C	2	4					
	7. Azot	N	2	5					
	8. Oxigen	O	2	6					
	9. Fluor	F	2	7					
	10. Neon	Ne	2	8					
III	11. Sodiu	Na	2	8	1				
	12. Magneziu	Mg	2	8	2				
	13. Aluminiu	Al	2	8	3				
	14. Siliciu	Si	2	8	4				
	15. Fosfor	P	2	8	5				
	16. Sulf	S	2	8	6				
	17. Clor	Cl	2	8	7				
	18. Argon	Ar	2	8	8				
IV	19. Potasiu	K	2	8	8	1			
	20. Calciu	Ca	2	8	8	2			
	21. Scandiu	Sc	2	8	8+1	2			
	22. Titan	Ti	2	8	8+2	2			
	23. Vanadiu	V	2	8	8+3	2			
	24. Crom	Cr	2	8	8+4	2			
	25. Mangan	Mn	2	8	8+5	2			
	26. Fier	Fe	2	8	8+6	2			
	27. Cobalt	Co	2	8	8+7	2			
	28. Nichel	Ni	2	8	8+8	2			
	29. Cupru	Cu	2	8	18	1			
	30. Zinc	Zn	2	8	18	2			
	31. Galiu	Ga	2	8	18	3			
	32. Germaniu	Ge	2	8	18	4			
	33. Arsen	As	2	8	18	5			
	34. Seleniu	Se	2	8	18	6			
	35. Brom	Br	2	8	18	7			
	36. Kripton	Kr	2	8	18	8			
V	37. Rubidiu	Rb	2	8	18	8	1		
	38. Stronţiu	Sr	2	8	18	8	2		
	39. Ytriu	Y	2	8	18	8+1	2		
	40. Zircon	Zr	2	8	18	8+2	2		
	41. Niobiu	Nb	2	8	18	8+4	1		
	42. Molibden	Mo	2	8	18	8+5	1		
	43. Tehneţiu	Tc	2	8	18	8+6	2		
	44. Ruteniu	Ru	2	8	18	8+7	1		
	45. Rhodiu	Rh	2	8	18	8+8	1		
	46. Paladiu	Pd	2	8	18	18			
	47. Argint	Ag	2	8	18	18	1		
	48. Cadmiu	Cd	2	8	18	18	2		
	49. Indiu	In	2	8	18	18	3		
	50. Staniu	Sn	2	8	18	18	4		
	51. Stibiu	Sb	2	8	18	18	5		
	52. Telur	Te	2	8	18	18	6		

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 18 (continuare)

Perioada	Numărul de ordine și denumirea elementelor	Simbolul	Numărul de electroni din straturi						
			K	L	M	N	O	P	Q
	53. Iod	I	2	8	18	18	7		
	54. Xenon	Xe	2	8	18	18	8		
VI	55. Cesiu	Cs	2	8	18	18	8	1	
	56. Bariu	Ba	2	8	18	18	8	2	
	57. Lantan	La	2	8	18	18	8	2	
	58. Ceriu	Ce	2	8	18	18+2	8+1	2	
	59. Praseodium	Pr	2	8	18	18+3	8	2	
	60. Neodium	Nd	2	8	18	18+4	8	2	
	61. Prometiu	Pm	2	8	18	18+5	8	2	
	62. Samariu	Sm	2	8	18	18+6	8	2	
	63. Europiu	Eu	2	8	18	18+7	8	2	
	64. Gadolimiu	Gd	2	2	18	18+7	8+1	2	
	65. Terbiu	Tb	2	8	18	18+9	8	2	
	66. Dysprosiu	Dv	2	8	18	18+10	8	2	
	67. Holmiu	Ho	2	8	18	18+11	8	2	
	68. Erbiu	Er	2	8	18	18+12	8	2	
	69. Tuliu	Tu	2	8	18	18+13	8	2	
	70. Yterbiu	Yb	2	8	18	18+14	8	2	
	71. Lutenţiu	Lu	2	8	18	18+14	8+1	2	
	72. Hafniu	Hf	2	8	18	32	8+2	2	
	73. Tantal	Ta	2	8	18	32	8+3	2	
	74. Wolfram	W	2	8	18	32	8+4	2	
	75. Reniu	Re	2	8	18	32	8+5	2	
	76. Osmiu	Os	2	8	18	32	8+6	2	
	77. Iridiu	Ir	2	8	18	32	8+7	2	
	78. Platină	Pt	2	8	18	32	8+9	1	
	79. Aur	Au	2	8	18	32	18	1	
	80. Mercur	Hg	2	8	18	32	18	2	
	81. Taliu	Tl	2	8	18	32	18	3	
	82. Plumb	Pb	2	8	18	32	18	4	
	83. Bismut	Bi	2	8	18	32	18	5	
	84. Poloniu	Po	2	8	18	32	18	6	
	85. Astatiniu	At	2	8	18	32	18	7	
	86. Radon	Rn	2	8	18	32	18	8	
VII	87. Franciu	Fr	2	8	18	32	18	8	1
	88. Radiu	Ra	2	8	18	32	18	8	2
	89. Actiniu	Ac	2	8	18	32	18	8+1	2
	90. Thoriu	Th	2	8	18	32	18+1	8+1	2
	91. Protoactiniu	Pa	2	8	18	32	18+2	8+1	2
	92. Uraniu	U	2	8	18	32	18+3	8+1	

— Dacă unui electron îi transmitem energie dinafară, el se mută pe o orbită mai îndepărtată de nucleu; cu cît electronul se mută pe o orbită mai îndepărtată de nucleu, cu atît el are o rezervă mai mare de energie, iar cînd energia externă transmisă este destul de puternică, electronul poate părăsi complet atomul, acesta devenind din această cauză un atom care și-a pierdut neutralitatea electrică, adică un ion.

Dimpotrivă, trecerea unui electron de pe o orbită mai îndepărtată pe una mai apropiată de nucleu este însoțită de o pierdere de energie, energia pierdută transformîndu-se în o cuantă de energie radiantă.

Scanned with OKEN Scanner

4. STRUCTURA ATOMILOR ȘI CARACTERUL METALIC ȘI METALOIDIC AL ELEMENTELOR

Ionii. După cum am văzut, atomii diferitelor elemente formează din punct de vedere electric, sisteme neutre, numărul electronilor care se găsesc pe diferite orbite fiind egal cu acela al protonilor din nucleu. Această stare de neutralitate poate fi tulburată însă ori de cîte ori atomul unui element pierde sau cîștigă unul sau mai mulți electroni; în aceste condiții el rămîne încărcat cu una sau mai multe sarcini pozitive sau negative.

Astfel de exemplu (fig. 17), în cazul atomului de sodiu, am văzut că cele 11 sarcini pozitive ale nucleului sînt neutralizate de 11 electroni așezați în trei pături concentrice. Dacă în anumite condiții atomul de sodiu pierde electronul său periferic, ce se găsește pe pătura sa exterioară, el rămîne încărcat cu o sarcină electrică pozitivă liberă. Astfel de atomi încărcați cu electricitate, avînd prin urmare sarcini electrice libere, poartă numele de ioni. Atomul de sodiu pierzînd un electron, deci o sarcină electrică negativă, s-a transformat într-un ion pozitiv.

Ținînd seamă de raportul maselor electronilor și protonilor înțelegem ușor că practic vorbind masa unui atom nu se modifică cînd acest atom trece într-un ion.

De asemenea, am văzut că în atomul de clor, cele 17 sarcini pozitive ale nucleului sînt neutralizate de 17 electroni periferici, așezați în trei pături concentrice. Dacă atomul de clor cîștigă în anumite condiții un electron, el se încarcă cu o sarcină negativă liberă, transformîndu-se într-un ion negativ.

Ionii nu reprezintă deci decît atomi care au pierdut sau au cîștigat unul sau mai mulți electroni.

Ionii diferitelor elemente se reprezintă prin simbolurile atomilor corespunzători, care au sus în dreapta înscris semnul plus sau minus, de atîtea ori cîți electroni a pierdut sau a cîștigat atomul ce a fost transformat în ioni. Vom simboliza ionul de sodiu, respectiv pe cel de clor, în felul următor: Na^+, Cl^-.

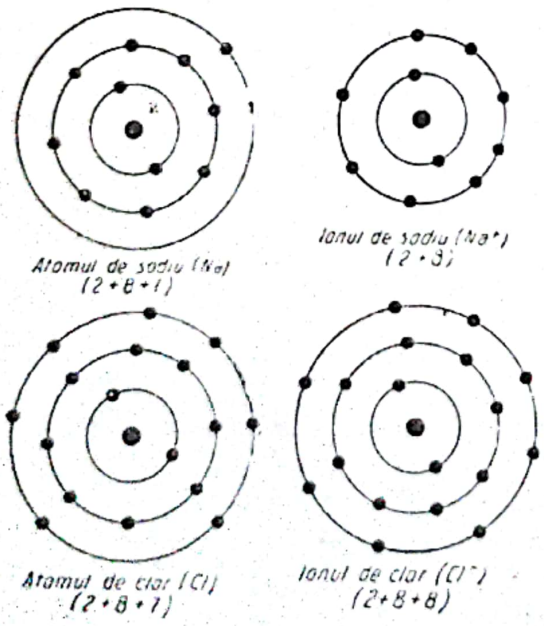


Fig. — 17 Modele atomice și ionice

Din cauza acestei modificări care intervine în configurația electronică a unui atom, în urma ionizării, proprietățile ionului sînt diferite de acelea ale atomului. Astfel, de exemplu, ionul de sodiu are stabilitate în apă, pe care nu o descompune, cum se întîmplă cu sodiul metalic. Ținînd seamă că prin ionizare atomii diferitelor elemente pot pierde un număr de electroni corespunzător numărului grupei din sistemul periodic, sau pot cîș-

tiga atîția electroni cît este necesar ca pe orbita superioară să se completeze (pînă la 8), numărul acestor electroni de valență, se constată următoarea regularitate : cînd un atom este ionizat, el capătă o configurație electronică identică aceleia a atomului unuia din cele două gaze inerte între care este așezat și anume dacă prin ionizare atomul devine un ion pozitiv, el capătă configurația electronică a gazului inert care-l precede, dacă însă devine un ion negativ, el capătă configurația gazului inert ce-l urmează. În cazul de mai sus, sodiul, prin ionizare, devine un ion pozitiv și capătă configurația electronică a neonului, iar clorul prin ionizare devine un ion negativ și capătă configurația electronică a argonului. Din această cauză ionul nu mai are deci proprietățile atomului elementar.

Elemente electropozitive și electronegative. Am văzut că în fenomenul de electroliză, produsele de descompunere ale substanțelor dizolvate în apă se duc la cei doi electrozi ai pilei și anume, fie la polul negativ, fie la polul pozitiv. Sodiul ca și toate elementele care se duc la polul negativ (la catod) au fost numite *elemente electropozitive*, iar clorul și ca el toate elementele care se duc la polul pozitiv (anod) au fost numite *elemente electronegative.*

Elementele electropozitive sînt caracterizate prin faptul că dau naștere unui ion pozitiv, iar elementele electronegative dau naștere unui ion negativ. Metalele fiind caracterizate ca elemente electropozitive formează ioni pozitivi, iar metaloizii, fiind caracterizați ca elemente electronegative, formează ioni negativi.

Caracterul electrochimic și clasificarea periodică a elementelor. După cum am văzut, distincția între metaloizi și metale nu este absolută, unul și același element posedînd în măsură diferită ambele caractere electrochimice. Din această cauză avem elemente la care caracterul electronegativ scade treptat, pentru a se accentua în aceeași măsură caracterul electropozitiv ; modificarea caracterului electrochimic este determinată de numărul și de modul de așezare a electronilor, din care cauză această modificare se face cu o regularitate pe care o regăsim în clasificarea periodică a elementelor.

Elementele grupei I din sistemul periodic au proprietăți puternic electropozitive, ele manifestă caracterul metalic cel mai accentuat. Elementele grupei a VII-a manifestă, dimpotrivă, un caracter antagonist : ele au proprietăți intens electronegative. În aceeași perioadă trecînd de la stînga la dreapta, caracterul metalic scade, pentru ca în aceeași măsură să se accentueze cel metaloidic. Care este cauza modificării treptate a caracterului electrochimic în fiecare perioadă ? Stabilizarea din ce în ce mai mare a electronilor de valență, cu cît se înmulțesc în pătura lor superficială, ajungîndu-se astfel de la sodiu, care are tendința de a pierde electroni, la clor, care are tendința de a cîștiga electroni.

În mijlocul sistemului periodic al elementelor, în grupa a IV-a, ne găsim în punctul de inversiune al afinităților, elementele acestei grupe și în special carbonul posedînd în măsură apreciabilă ambele caractere electrochimice ; așa este cazul mai ales al carbonului, care are o afinitate destul de pronunțată și pentru hidrogen (element tipic electropozitiv) și pentru oxigen (element tipic electronegativ), cu care dă combinații

a căror stabilitate și ușurință de formare sînt apreciabile în ambele cazuri. Practic vorbind, carbonul se găsește în punctul de inversiune al afinităților.

Dar cu cît coborîm în grupa a IV-a a carbonului, cu cît volumul atomic al elementelor din aceeași grupă crește, ușurința de a pierde electroni este mai mare decît aceea de a capta electroni, pentru motivele pe care le vom vedea mai jos. Din această cauză, la plumb de exemplu, ușurința de a pierde electroni este mai mare decît aceea de a capta electroni; caracterul electropozitiv al plumbului este mai pronunțat decît al carbonului, și invers, caracterul electronegativ al plumbului este mai mic decît al carbonului. Carbonul are deci un caracter metaloidic mai pronunțat decît plumbul și invers, carbonul are caracterul metalic mai slab decît plumbul. Tot astfel stau lucrurile în fiecare grupă a sistemului periodic.

Elementele grupelor I, II, III ar urma să fie definite ca elemente metalice, iar acelea ale grupelor V, VI, VII ca elemente metaloidice. Această împărțire nu este însă nici ea riguroasă, deoarece caracterul metalic al elementelor nu scade numai cu creșterea numărului atomic (a valenței maxime) al elementelor din aceeași perioadă, ci acest caracter metalic scade cu cît scade numărul atomic al elementelor din aceeași grupă, adică cu cît se micșorează volumul atomic al elementelor și prin urmare cu cît ușurința de formare a ionilor este mai mică.

Ușurința de formare a ionilor. După cum am văzut, între nucleul atomic al unui element și electronii planetari se exercită pe de o parte o forță de atracție — datorită sarcinilor pozitive ale nucleului care tinde să aducă electronii pe nucleu — iar pe de altă parte o forță de respingere — datorită faptului că electronii se mișcă în jurul nucleului cu o iuțeală enormă, provocînd o forță centrifugă care tinde să-i arunce cît mai departe de nucleu. Cînd această forță centrifugă este mai mare decît forța de atracție a electronilor de către nucleu, atomul se ionizează, pierzînd unul sau mai mulți electroni și devine un ion pozitiv.

Ușurința de a pierde sau de a capta electroni depinde, cum se poate ușor înțelege, de intensitatea forței de atracție pe care o exercită sarcinile pozitive ale nucleului, intensitate ce variază cu distanța ce există între nucleu și pătura exterioară a electronilor, adică cu volumul atomic al elementelor. Astfel, de exemplu, în seria metalelor alcaline, litiul are două pături electronice în jurul nucleului, pe cînd cesiul are șase pături (fig. 18); distanța dintre nucleu și electronul ce se găsește pe ultima pătură exterioară este mult mai mare în cazul cesiului decît al litiului, astfel că forța de atracție dintre nucleu și electroni este mult mai mare la acest din urmă element.

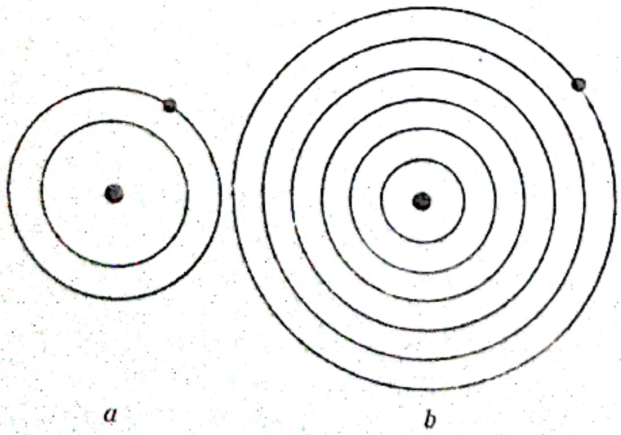


Fig. 18 — Numărul păturilor electronice la litiu (*a*) și cesiu (*b*)

Din această cauză, ușurința de ionizare a cesiului este mai mare decît aceea a litiului.

Cu cît depărtarea dintre electronii periferici și sarcina pozitivă a nucleului este mai mare, cu atît stabilitatea componenților atomici este mai mică, cu atît mai ușor atomul pierde electronii periferici, cu atît el se ionizează mai ușor.

În sistemul periodic al elementelor, ușurința de a forma ioni pozitivi crește prin urmare în aceeași grupă, în ordinea creșterii greutății atomice a elementului, iar în aceeași perioadă în ordinea scăderii greutății atomice a elementului.

Pe grupe, caracterul metalic cel mai pronunțat îl au prin urmare elementele din grupele I, II, III, iar pe perioade, acest caracter este mai pronunțat în cazul elementelor din perioadele V, VI și VII. O separare categorică între metale și metaloizi nu este deci posibilă.

Metale în sensul adevărat al cuvîntului nu sînt decît elementele alcaline și cele alcalino-pămîntoase (din grupele I și II), iar metaloide, numai fluorul și oxigenul, după care urmează ceilalți halogeni și anume: clorul, bromul și iodul. Dar și în cazul acestor ultime elemente nu poate fi vorba de un caracter electrochimic complet negativ. Este suficient să ne amintim faptul că diferitele combinații chimice își datoresc formarea lor caracterului electrochimic antagonist al elementelor componente, pentru ca să ne dăm seama că chiar clorul poate manifesta un caracter electropozitiv. Într-adevăr, acest halogen formează combinații și cu oxigenul, care este un element tipic electronegativ; astfel este cazul hipocloriților, cloraților și percloraților. Mica stabilitate a acestor compuși oxigenați ai clorului arată însă că acest halogen are un caracter electropozitiv foarte redus, caracterul său dominant fiind cel electronegativ, după cum rezultă atît din ușurința lui de combinare cu hidrogenul și cu metalele, cît și din marea stabilitate a acestor compuși.

5. STRUCTURA ATOMILOR ȘI VALENȚA ELEMENTELOR

Am văzut că valența unui element reprezintă capacitatea de saturare a atomului acelui element, măsurată în echivalentul său chimic. Am văzut de asemenea că diferitele elemente sînt mono- sau polivalente și că pentru unul și același element valența poate fi variabilă.

Valența diferitelor elemente rezultă prin urmare fie din numărul echivalenților de hidrogen, fie din acela al echivalenților de oxigen cu care se combină atomul acestor elemente.

Combinații adevărate și stabile cu hidrogenul nu dau însă decît o parte din elementele din grupele IV, V, VI și VII. În schimb, cu oxigenul dau combinații elementele din toate grupele sistemului periodic.

Tipul general al combinațiilor cu hidrogenul și cu oxigenul al acestor diferite elemente ale sistemului periodic — care în același timp ne arată și valența acestor elemente față de hidrogen și oxigen — este dat în tabelul 19.

Valența față de oxigen a elementelor din sistemul periodic crește, după cum rezultă din tabel, în mod continuu, de la 1 pentru elementele din grupa I, la 8 pentru elementele din grupa VIII-a. Valența față de

Tabelul 19

Combinațiile elementelor cu hidrogenul și cu oxigenul

Combinația cu	în cazul elementelor din grupele							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Hidrogenul	—	—	—	RH_4	RH_3	RH_2	RH	—
Oxigenul	R_2O	R_2O_2 RO	R_2O_3	R_2O_4 RO_2	R_2O_5	R_2O_6 RO_3	R_2O_7	R_2O_8 RO_4

hidrogen a elementelor variază în mod invers; ea scade în mod continuu de la 4 pentru elementele din grupa a IV-a, pînă la 0 pentru elementele din grupa a VIII-a.

De aici rezultă următoarele concluzii:

O parte a elementelor chimice se pot combina atît cu hidrogenul, care este electropozitiv, cît și cu oxigenul, care este electronegativ. Astfel este de exemplu cazul carbonului, azotului, fosforului, sulfului, iodului etc. Într-adevăr, de la aceste elemente cunoaștem combinații bine definite și cu hidrogenul și cu oxigenul, după cum se poate vedea din tabelul 20

Tabelul 20

Combinațiile elemetelor cu hidrogenul și cu oxigenul

Combinația cu	în cazul următoarelor elemente			
	C. Si	N P. As. Sb.	S. Se. Te.	F Cl Br. I
Hidrogenul	CH_4	NH_3	H_2S	HI
Oxigenul	CO_2	N_2O_5	SO_3	I_2O_7

Astfel de elemente ce se pot combina și cu hidrogenul care este electropozitiv și cu oxigenul, care este electronegativ, sînt elemente ce au în același timp și un caracter electronegativ și unul electropozitiv, sînt cu alte cuvinte elemente *amfotere*. Unul și același element posedă din această cauză două feluri de valențe și anume:

— valențe care permit o combinație cu hidrogenul și care sînt deci valențe negative;

— valențe care permit combinația cu oxigenul și care sînt deci valențe pozitive.

Intensitatea celor două caractere electrochimice antagoniste pe care le posedă un același element este însă diferită, după cum rezultă din ușurința de combinare și din *stabilitatea* combinațiilor cu hidrogenul și cu oxigenul. Într-adevăr, cu cît caracterul electronegativ al unui element amfoter crește, cu atît caracterul său electropozitiv scade. Din această cauză, ușurința de formare și stabilitatea combinațiilor cu hidrogenul și oxigenul unui element sînt diferite și compensate. Astfel, pentru elementele unei grupe, cum este grupa halogenilor, se constată că pe măsură ce stabilitatea compușilor hidrogenați crește, aceea a compușilor oxigenați scade (tabelul 21).

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 21

Stabilitatea termică a compușilor halogenați

Stabilitatea termică (temperatura de disociere)	Compusul hidrogenat	Halogenul	Compusul oxigenat	Stabilitatea termică
3 000°	HF ↑	F_2	F_2O	Mică
1 500°	HCl	Cl_2	Cl_2O ; $HClO_3$	
750°	HBr	Br_2	Br_2O ; $HBrO_3$	
150°	HI	I_2	HIO_3 ↓	Stabilă

Tot astfel pentru elementele unei perioade, cum ar fi elementele perioadei a III-a, se constată că pe măsură ce stabilitatea compușilor hidrogenați crește, aceea a compușilor oxigenați scade (tabelul 22).

Tabelul 22

Stabilitatea termică a compușilor elementelor din aceeași perioadă

Stabilitatea compusului cu ·	Si	P	S	Cl
Hidrogenul . .	SiH_4 Foarte mică →	PH_3 Mică →	H_2S Mare →	HCl Foarte mare →
Oxigenul . . .	SiO_2 Foarte mare ←	P_2O_5 Mare ←	SO_3 Mică ←	Cl_2O_7 Foarte mică (exploziv) ←

Caracterele chimice antagoniste ale elementelor amfotere sînt deci compensate, iar intensitatea fiecăruia din aceste două caractere este măsurată de numărul de valențe pozitive, respectiv de valențe negative ale elementelor. Într-adevăr, după cum rezultă din tabelul 23, suma valențelor pozitive și negative ale elementelor din diferitele grupe ale sistemului periodic este aceeași și egală cu 8.

Tabelul 23

Valențele negative și pozitive ale elementelor

Valența	În cazul elementelor din grupele							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Negativă (față de hidrogen[1]) . .				4	3	2	1	0
Pozitivă (față de oxigen) . . .	1	2	3	4	5	6	7	8
Suma valențelor				8	8	8	8	8

[1] În alte condiții de presiune și temperatură, condiții necunoscute încă, se presupune că am avea și combinații în care elementele grupei a I-III-a ar da compuși cu hidrogenul, în care ele ar avea valențele VII, VI, V.

Scanned with OKEN Scanner

Aceasta se datorește structurii electronice a atomului, cu care valența stă în strînsă legătură. Relația aceasta între valența și structura electronică a elementelor, căreia i se datorește deci afinitatea, reprezintă în realitate un ansamblu de probleme foarte complicate, care provoacă numeroase dezbateri și polemici între chimiști și fizicieni. Din aceste discuții au fost definitivate următoarele concluzii.

a) Valența elementelor, care determină deci proprietățile chimice, este datorită numărului de electroni ai păturii exterioare (periferice), adică aceleia care este cea mai depărtată de nucleul atomului. Din această cauză, electronii acestei pături exterioare sînt numiți *electroni de valență*; numărul lor crește de la 1 pentru elementele din grupa I, pînă la 7 pentru elementele din grupa a VII-a. Acest număr corespunde valenței maxime a elementului (adică valenței față de oxigen sau valenței pozitive) și numărului grupei (sau coloanei) din sistemul periodic. Cu excepția heliului, gazele rare au opt electroni pe pătura externă și nu se deosebesc între ele decît prin numărul electronilor interiori (păturile interioare de electroni), astfel:

heliul	2
neonul	2; 8
argonul	2; 8; 8
kryptonul	2; 8; 18; 8
xenonul	2; 8; 18; 18; 8
radonul	2; 8; 18; 32; 18; 8

Cînd pe pătura exterioară se așază opt electroni, cum este în cazul gazelor rare, elementul pierde valența. Gazele rare nu mai au afinitate chimică, ele sînt zerovalente.

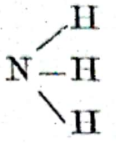
Totalitatea celorlalte elemente (care au activitate chimică, care au deci afinitate) posedă un număr mai mic de opt electroni periferici.

b) Valența inferioară a elementelor chimice, adică valența negativă (care corespunde valenței față de hidrogen), rezultă din diferența dintre 8 (care reprezintă numărul electronilor periferici ai gazului rar din aceeași perioadă) și numărul electronilor de valențe (numărul valențelor pozitive) pe care îi posedă acel element.

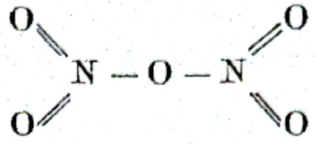
c) Un element are deci două feluri de valență, una pozitivă, ce rezultă din numărul electronilor de valență și alta negativă, ce rezultă din diferența între 8 și numărul electronilor de valență. Astfel, de exemplu, clorul are șapte electroni periferici; valența pozitivă a clorului este 7 (clor heptavalent); valența lui negativă va fi $8-7=1$ (clor monovalent).

Acest lucru în teoria electronică înseamnă că elementeul clor se poate ioniza în două feluri: fie pierzînd cei șapte electroni de valență ai săi, în care caz devine un ion pozitiv, fie cîștigînd un electron, în care caz devine un ion negativ. Prin ionizare, atomul unui element poate pierde sau cîștiga atîția electroni, încît pînă la urmă pătura sa electronică exterioară să ajungă la opt electroni. Tot astfel sulful, în combinațiile sale cu oxigenul, este hexavalent; el are șase electroni de valență, valența pozitivă a sulfului fiind 6; valența lui negativă va fi $8-6=2$, după cum rezultă din combinațiile sale cu hidrogenul, în care sulful este bivalent. De asemenea, azotul, fosforul și încă alte elemente au o formă superioară (o valență maximă) și o formă inferioară de combinație (o valență minimă);

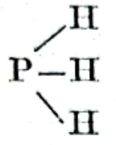
astfel azotul, ca și fosforul, este pentavalent în combinațiile sale cu oxigenul și trivalent în acelea cu hidrogenul:



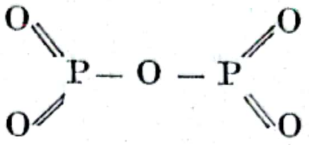
Amoniac



Anhidridă azotică



Hidrogen fosforat



Anhidridă fosforică

În teoria electronică, valențele pozitive prezintă pierderi de electroni, iar valențele negative, un cîștig de electroni. Atomii care pierd electroni devin ioni pozitivi, iar cei care cîștigă electroni devin ioni negativi. Valențele pozitive corespund deci ionilor pozitivi și prin urmare caracterelor metalice; valențele negative corespund ionilor negativi și deci caracterelor metaloidice.

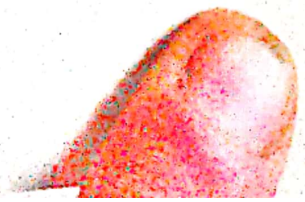
La metale, valența este egală cu numărul electronilor din pătura periferică. La metaloide, valența maximă (valența față de oxigen), este egală cu numărul electronilor din pătura periferică, iar valența minimă (valența față de hidrogen) este egală, după cum am văzut, cu diferența între 8 și numărul electronilor din pătura periferică.

Elementele numite metaloizi au deci valența variabilă; și unele elemente metalice pot avea valențe variabile, cum sînt: cupru, care este mono- și bivalent, aurul, care este mono- și trivalent, fierul, care este bi- și trivalent etc.

Caracterul schimbător pe care îl are valența atomică a unor elemente arată că numărul electronilor de pe pătura periferică poate fi și el schimbător. Este posibil acest lucru, deoarece electronii de pe pătura exterioară pot să treacă pe una imediat inferioară și invers. În aceste condiții, un element deci își poate modifica caracterele sale chimice. Astfel, de exemplu, fierul este un element cu numărul atomic 26 și se află așezat în perioada a IV-a și grupa a VIII-a a sistemului periodic; el are deci un număr de 26 de electroni, așezați în patru pături concentrice. În pătura externă, fierul ar trebui să aibă opt electroni; în realitate, bi- și trivalența lui arată că din pătura externă (N) a căzut pe cea imediat inferioară (pe pătura M) un număr de 6, respectiv 5 electroni, după cum fierul este bivalent sau trivalent. Repartiția electronilor în cazul fierului bivalent sau al fierului trivalent este următoarea:

Tabelul 24

	K	L	M	N	Valența
Pături electronice	2	8	14	2	bivalent
Numărul electronilor în fiecare pătură	2	8	13	3	trivalent



Modificările valenței unui element au loc sub acțiunea anumitor fenomene chimice; astfel, prin oxidare, compușii fierului bivalent trec în fier trivalent:

$$2\ FeCl_2 + 2\ HCl + O = H_2O + 2\ FeCl_3$$

Prin reducere, compușii fierului trivalent trec în fier bivalent:

$$2\ FeCl_3 + H_2 = 2\ FeCl_2 + 2\ HCl$$

Unele fenomene chimice pot prin urmare modifica așezările edificiului electronic al unui atom, provocînd o nouă distribuție a electronilor în pătura exterioară. Această modificare are loc cu atît mai ușor, cu cît echilibrul întregului edificiu este mai puțin stabil.

După cum se poate ușor înțelege, periodicitatea valenței și a proprietăților chimice rezultă din așezarea electronilor în pătura periferică, așezare care se repetă în mod periodic, atunci cînd trecem de la o perioadă la alta a sistemului lui Mendeleev. Periodicitarea proprietăților chimice ale elementelor este dată prin urmare de pătura periferică electronică; nucleul aduce în schimb diferențierea proprietăților fizice ale diferitelor elemente.

6. STRUCTURA ȘI STABILITATEA ATOMILOR. FORMAREA MOLECULELOR

Cu excepția gazelor rare, care sînt inerte, toate celelalte elemente chimice sînt active, au afinitate; atomii lor se unesc între ei, formînd asociații numite *molecule*. Formarea moleculelor este datorită tendinței naturale de asociere a atomilor. Care este cauza acestei tendințe de formare a moleculelor pe care o numim afinitate?

Am văzut că toate gazele rare, cu excepția heliului, au în pătura exterioară opt electroni. Această așezare formează din punct de vedere mecanic un sistem solidar, un sistem în echilibru stabil. Din această cauză, un astfel de sistem este inert; el nu poate găsi o altă formă de echilibru mai stabilă, pentru care motiv nu manifestă nici o tendință de a trece într-o altă regrupare. Elementele care au o astfel de structură electronică rămîn în stare atomică, nu au nici o predispoziție de a reacționa, sînt adică zerovalente.

Nu tot astfel stau lucrurile cu atomii celorlalte elemente, care au un număr mai mic de opt electroni în pătura periferică; aceștia sînt lipsiți de o stabilitate perfectă. Ei nu formează sisteme solidare și stabile, din care cauză au tendința de a se uni, fie cu ei înșiși, fie cu alte edificii atomice, care și ele sînt lipsite de o stabilitate perfectă, pentru a găsi astfel o formă mai stabilă, asemănătoare aceleia a unui gaz rar.

Atomii elementelor, care nu au în pătura lor periferică un număr de opt electroni, nu au stabilitate, sînt din această cauză activi, intră ușor în reacție, tinzînd să se asocieze pentru a forma edificii mai stabile, numite molecule.

Scanned with OKEN Scanner

Această aptitudine de unire a atomilor, pentru a forma molecule, este datorită tendinței pe care o are atomul activ al unui element de a-și completa opt electroni, în pătura sa periferică, captînd unul sau mai mulți electroni din pătura periferică a altui atom.

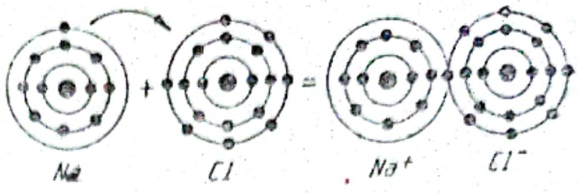


Fig. 19 — Legătura electrovalentă dintre sodiu și clor

Astfel, de exemplu, cînd un atom de clor, ce are pe pătura sa periferică șapte electroni, se unește cu un atom de sodiu, care are un singur electron pe pătura sa periferică, în realitate se completează pătura periferică a clorului pînă la opt electroni.

După cum se poate vedea în figura 19, în molecula de clorură de sodiu formată, atomul de clor se îmbogățește cu un electron pe cînd cel de sodiu pierde un electron.

Molecula de clorură de sodiu este îmbrăcată într-o pătură de opt electroni, perfect comparabilă cu aceea a unui gaz rar. Astfel cum se formează clorura de sodiu se formează și celelalte molecule. Toate reacțiile chimice se reduc în realitate la deplasări și regrupări de electroni periferici, astfel încît totalitatea fenomenelor chimice ar putea fi încadrate în fenomene fizice.

STRUCTURA MOLECULELOR

CONCEPȚII NOI ASUPRA VALENȚII

Electrovalența sau valența ionică. Formarea ionilor în soluție, în cazul acizilor, bazelor și sărurilor, a dus la ideea că în substanțele numite electroliți, atomii sînt legați în combinațiile lor într-un mod diferit de acela în care sînt legați în gaze sau în substanțele organice, cum ar fi metanul, hidrocarburile etc. De aici a rezultat o concepție nouă asupra valenței, datorită lui A. Kossel și lui G. Lewis (1916), care au căutat să explice formarea moleculelor din combinarea elementelor electropozitive (a hidrogenului, metalelor sau metaloizilor amfoteri) cu elementele electronegative (cu metaloizii).

Cînd s-au pus bazele teoriei disocierii electrolitice, în anul 1887, de către Arrhenius, s-a crezut că ionii iau naștere în momentul dizolvării electrolitului în apă. Ulterior, în urma cercetărilor efectuate cu ajutorul metodelor fizicii moderne, s-a stabilit că în multe combinații chimice ionii există și în cazul cînd substanța se află în stare solidă, sau în stare cristalină. Astfel, cu ajutorul razelor X, s-a putut stabili că cristalele, care alcătuiesc diferite substanțe, sînt formate din particule care formează rețele spațiale, aceste particule fiind formate fie din ioni, fie din atomi, fie uneori chiar și din molecule.

Rețelele formate din ioni sînt caracteristice substanțelor cristaline, care au proprietatea de a forma electroliți în soluție apoasă. Astfel, de

exemplu, după cum s-a mai arătat la starea solidă, clorura de sodiu este formată din două rețele cubice centrate, care se interpătrund; una din aceste rețele fiind formată din ioni de sodiu, iar cealaltă din ioni de clor, astfel, încît un ion de clor alternează cu un ion de sodiu (fig. 1).

După cum se vede din figură, fiecare ion de sodiu este înconjurat la egală distanță de șase ioni de clor și tot astfel fiecare ion de clor este înconjurat de șase ioni de sodiu. Toți ionii de sodiu și de clor din rețeaua cristalină a clorurii de sodiu sînt ținuți în mod solidar, prin forțe de atracție electrostatică, a căror intensitate este uniform repartizată între cei șase ioni antagoniști înconjurători. Cînd substanța în stare cristalină trece în soluție, ea se disociază. Deosebirea între starea solidă cristalină și cea de soluție constă numai în faptul că în soluție ionii substanței sînt separați, sînt complet independenți unii de alții, putîndu-se mișca fiecare în mod liber, pe cînd în cristal, ionii substanței pierd mișcările lor de ansamblu, nu mai au mobilitate, devin fiși, ocupînd poziții orientate. În cazul acestor tipuri de substanțe electrolite nu ar mai fi vorba de edificii moleculare rigide, ci de asociații ionice, a căror formule trebuie reprezentate electrochimic; astfel, în cazul clorurii de sodiu, azotatului de calciu sau sulfatului de potasiu se vor reprezenta formulele lor în felul următor:

$$Na^+\,Cl^- \qquad Ca^{++}\,2\,NO_3^- \qquad SO_4^{--}\,2\,K^+$$

În teoria electronică, formarea ionilor de sodiu și de clor în cazul clorurii de sodiu, se explică astfel: cînd se combină atomul de sodiu cu cel de clor, electronul de valență al sodiului trece pe pătura electronică periferică a atomului de clor, din care cauză cei doi atomi se ionizează (fig. 17); sodiul devine un ion electropozitiv Na^+, avînd configurația neonului, iar clorul devine un ion electronegativ, avînd configurația argonului.

Ionii contrari sînt uniți între ei printr-o forță electrostatică, care nu este orientată într-o singură direcție. Aceasta forță, care unește sarcinile electrice ale ionilor antagoniști, se numește *valența ionică* sau *electrovalența*.

Putem reprezenta mai simplu formarea clorurii de sodiu și a ionilor respectivi, cu ajutorul electronului de valență, în felul următor:

$$\dot{N}a + :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\cdot \longrightarrow Na^+ + :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:^-$$

Formarea clorurii de calciu se poate reprezenta în mod asemănător:

$$\ddot{C}a + 2:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\cdot \longrightarrow Ca^{++} + 2:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:^-$$

Valența ionică sau electrovalența substanțelor electrolitice este deci diferită de aceea a substanțelor care nu formează ioni; din această cauză, formula substanțelor electrolitice se reprezintă mai bine cu ajutorul valențelor ionice astfel:

formula clorurii de sodiu NaCl se reprezintă mai exact $Na^+\,Cl^-$;
„ „ „ calciu $CaCl_2$ „ „ „ „ $Ca^{++}\,{}_2Cl^-$ etc.

Scanned with OKEN Scanner

Valența ionică rezultă din trecerea electronilor de valență ai elementelor electropozitive pe pătura electronică periferică a elementelor electronegative. Prin această trecere se formează doi ioni antagoniști, fiecare avînd o configurație electronică asemănătoare unui gaz inert.

Moleculele formate prin asocierea ionilor pozitivi și negativi se numesc *heteropolare*. Legăturile sau mai corect vorbind raporturile ce definesc asocierea ionilor antagoniști din electroliți și pe care le-am numit valențe ionice sau electrovalențe se mai numesc din această cauză *valențe heteropolare*.

Covalența sau valența chimică. Nu tot astfel stau lucrurile în cazul substanțelor gazoase sau neelectrolite, cum sînt cele organice. În astfel de cazuri atomii de același fel, ce compun substanța, sînt solidari, fiind uniți în mod rigid, și păstrînd o poziție fixă față de alții, fără a se putea distruge ușor edificiul molecular.

Teoria lui Kossel și a lui Lewis, care a explicat afinitatea elementelor electronegative pentru cele electropozitive, nu ne poate lămuri însă dacă cei doi atomi de același fel se combină între ei, așa cum este cazul unirii a doi atomi de hidrogen sau de clor, pentru a da moleculele corespunzătoare (H_2, Cl_2).

Pentru a explica formarea moleculelor din atomi, avînd același caracter electrochimic, teoria lui Kossel a fost ulterior (1923) completată de G. Lewis și I. Langmuir. În concepția lui Lewis și Langmuir, cînd elementele, avînd același caracter electrochimic, se unesc între ele, fiecare atom al elementului contribuie cu cîte un electron pentru a forma o pereche de electroni, un dublet care solidarizează ambele edificii atomice.

Formulînd electronii de valență prin puncte așezate în jurul simbolului atomic al elementului, putem reprezenta formarea acestor feluri de molecule, în cazul hidrogenului și al clorului, în modul următor:

$$H\cdot + H\cdot = H:H \qquad :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: = :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:$$

Acest fel de legătură între doi atomi nu mai este deci urmarea unui transfer de electroni de la un atom la altul, cum se întîmplă în cazul moleculelor electroliților, ci participarea a doi electroni, cîte unul de fiecare atom. Legătura aceasta între doi atomi poartă numele de *covalență* sau *valență chimică*. Ea este reprezentată în teoria electronică prin (:) și corespunde liniei simple în sistemul clasic de notație atomică, adică:

$$H - H = H:H$$

$$Cl - Cl = Cl:Cl$$

Fiecare pereche de electroni ai punții corespunde deci unei linii de valență.

În cazul altor elemente, formarea moleculelor elementare se poate reprezenta după cum urmează:

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}: \quad :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{N}}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{N}}: \quad :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}:$$

Nu numai moleculele elementelor se pot reprezenta cu ajutorul covalenței, dar chiar și acelea ale substanțelor compuse, în care elementele componente au o electroafinitate diferită. Astfel, în cazul formării apei sau amoniacului, care în sistemul clasic de notație atomică se formulează astfel :

$$O + 2H \longrightarrow H - O - H$$

$$3H + N \longrightarrow H - \underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle |}{N}} - H$$

În teoria electronică vor fi reprezentate în modul următor :

$$2H\cdot + :\ddot{O}: \longrightarrow H:\ddot{O}:H$$

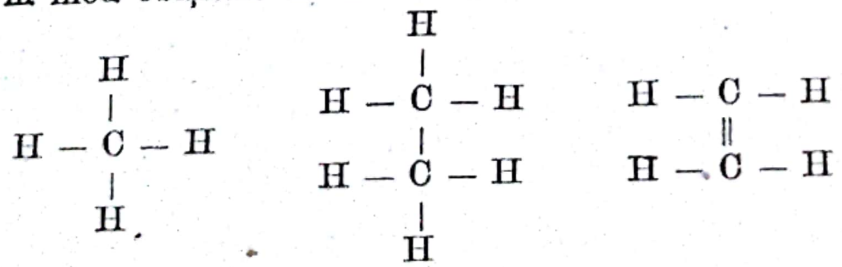
$$3H\cdot + \cdot\ddot{N}\cdot \longrightarrow H:\ddot{N}:H$$

Această formulare covalentă, în cazul elementelor antagoniste din punct de vedere electrochimic, se aplică numai cînd substanțele compuse nu sînt electroliți în soluție.

Dacă examinăm cu atenție structura moleculelor, formate prin unirea atomilor din diferite elemente și dacă ținem seamă de numărul electronilor de valență pe care îi conțin atomii diferitelor elemente, vom constata că prin unirea diferitelor elemente în molecule, atomii activi ai acestor elemente (cu excepția atomului de hidrogen) își completează la 8 numărul electronilor din pătura periferică.

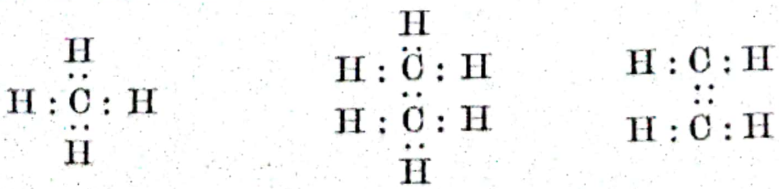
Formarea diferitelor combinații este deci datorită tendinței pe care o are oricare element activ de a-și completa la 8 numărul electronilor din pătura periferică, astfel cum se întîmplă — cu excepția heliului — la toate gazele rare. Acestei așezări de 8 electroni i s-a dat numele de *octet*.

Concepția aceasta a tendinței de formare a unui octet a găsit o largă aplicare în cazul formării substanțelor organice; astfel, diferitele hidrocarburi, ca metanul, etanul, etilena etc. a căror formulă de structură se reprezintă în mod obișnuit în felul următor :



Metan Etan Etenă

sînt formulate în teoria electronică astfel :



Metan Etan Etenă

În toate aceste combinații, fiecare atom de hidrogen, avînd cîte un singur electron de valență, pune în comun cu cîte un singur electron din cei patru electroni de valență, pentru a se lega covalent. Tot astfel, fiecare atom de carbon pune în comun unul, doi sau trei electroni de valență, pentru a se lega covalent prin una, două sau trei legături, adică prin una, două sau trei perechi de electroni de valență. Legătura dublă din vechiul sistem de notație atomică reprezintă deci două covalențe, iar cea triplă trei covalențe. Astfel de molecule, ai căror atomi sînt legați covalent, ai căror atomi nu sînt deci ionizabili, se numesc *molecule homeopolare*.

Cu această concepție nouă asupra valenței se acordă și modul de reacție al diferitelor substanțe. Într-adevăr, reacțiile care au loc între substanțele electrolitice sînt reacții între ioni; din această cauză, ele se petrec într-un timp foarte scurt, au loc cu mare viteză. Dimpotrivă, reacțiile la care participă moleculele covalente, cum sînt moleculele elementelor în stare gazoasă și mai ales cele mai multe substanțe organice, se petrec mult mai greu, legăturile covalente desfăcîndu-se și refăcîndu-se mult mai greu. Ușurința cu care aceste legături covalente se pot desface depinde de temperatură; din această cauză, reacțiile moleculare covalente nu sînt practic instantanee, așa cum este cazul reacțiilor care se petrec între ioni. Pentru moleculele covalente, viteza de reacție crește cu temperatura.

Și mecanismul chimic al reacțiilor dintre moleculele covalente este mai complicat decît acela care se petrece între ioni. Deci în reacțiile dintre moleculele covalente nu asistăm de fapt la o desfacere completă a covalențelor moleculare ce acționează și apoi la refacerea lor în noile edificii moleculare ce i-au născtere, ci moleculele care intră în reacție trec printr-o „stare de tranziție", formînd un „complex critic", în care aceste molecule sînt atît de apropiate și de deformate, încît atomii lor componenți ajung din starea inițială de legătură într-o nouă stare, proprie noului edificiu molecular ce apare din reacție astfel încît atomii componenți nu încetează un singur moment de a aparține unei molecule. Pe baza acestei concepții, rezultată din teoria mecanicii cuantice, se formulează astăzi în mod general că orice fenomen de substituție este precedat de unul de adiție.

Dipolmomentul. După cum știm, atomii sînt particule electrice neutre. La ei, centrul de greutate al sarcinilor pozitive coincide cu centrul de greutate al sarcinilor negative. Putem deci spune că atomii formează sisteme nepolare.

Prin pierdere sau cîștig de electroni, adică atunci cînd ei devin ioni, centrele de greutate ale sarcinilor electrice pozitive și negative nu mai coincid. În acest caz, ionii formează un sistem polar.

Moleculele rezultate prin unirea atomilor sau ionilor pot forma și sisteme polare și nepolare; ele se pot împărți în felul următor.

— *Molecule ce au o configurație simetrică*, cum este cazul moleculelor formate din doi atomi de același fel, ca molecula de hidrogen H_2, oxigen O_2, iod I_2, clor Cl_2, azot N_2 etc. sau molecule formate din atomi de specii diferite dar cu o configurație simetrică, cum sînt metanul CH_4, tetraclorura de carbon CCl_4 etc., în care legăturile sînt covalente. În toate aceste cazuri, centrul de greutate al sarcinilor pozitive coincide cu centrul de greutate al sarcinilor negative; și aceste molecule formează sisteme nepolare.

— *Molecule ce au o configurație asimetrică.* În această categorie intră moleculele legate heteropolar sau moleculele legate homeopolar între atomii ce nu sînt de același fel, cum sînt : clorura de sodiu NaCl, oxidul de magneziu MgO, sulfura de plumb PbS, apa H_2O, oxidul de carbon CO, oxidul de azot NO. În acest caz, centrele de greutate ale sarcinilor electrice pozitive și negative nu coincid, aceste centre se găsesc la o oarecare distanță unele față de altele și deci moleculele au un *moment electric*, ele numindu-se *molecule polare* sau *dipoli*.

Știm că fiecare legătură covalentă se efectuează prin dubletul de electroni ce aparține ambilor atomi. La moleculele polare, acest dublet de electroni este îndepărtat mai mult spre unul dintre atomi, de unde caracterul polar al moleculei. Reprezentînd prin puncte dubletul de electroni, acesta va putea fi reprezentat schematic astfel, după cum polaritatea moleculei ce ia naștere la unirea a doi atomi între ei este mai mare sau mai mică.

C ——— : Cl C ———: N C —:— C C :——— Hg C : ——— Na

Puternic polară Polară Nepolară Polară Puternic polară

Deci, legăturile dintre atomi se deosebesc prin polaritatea lor, aceasta fiind una din cauzele reactivității diferite a moleculelor.

Datorită polarității moleculelor, ele posedă un moment electric, care este o măsură a gradului de polarizare a moleculelor.

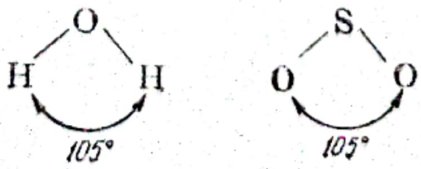
Momentul electric al moleculelor polare mai poartă numele de *dipolmoment* și valoarea lui este egală cu produsul dintre sarcina electrică și distanța între centrele sarcinilor pozitive și negative. Dacă însemnăm cu M momentul electric, cu e mărimea sarcinilor electrice pozitive negative și cu l distanța dintre centrele de greutate, dipolmomentul va putea fi exprimat prin relația :

$$M = el$$

Momentul electric are o valoare constantă pentru moleculele dintr-o specie oarecare, din care cauză poartă și numele de *moment permanent* Dăm în tabelul 25 dipolmomentele M ale cîtorva molecule.

Din acest tabel se vede că moleculele simple (Ar, H_2, I_2, N_{20}) ca și moleculele compuse, cu configurația simetrică (CO_2, CS_2), au un moment electric egal cu zero. Formulele CO_2 și CS_2 pot fi deci reprezentate astfel : O = C = O și S = C = S, acestea avînd o simetrie liniară.

Alte molecule, ca cele de apă și de bioxid de sulf, sînt însă dipoli, momentele electrice fiind diferite de zero. Aceasta ne arată că așezarea atomilor în moleculă nu are loc simetric, ca în cazul CO_2 și CS_2. S-a dovedit că între oxigen și hidrogen, respectiv între sulf și oxigen, legătura se face sub un unghi de 105° aproximativ în ambele cazuri, de unde și necoincidența centrelor de greutate ale sarcinilor electrice pozitive cu cele negative, după cum urmează :



Dipolmomentele unor elemente

Tabelul 25

Molecule nepolare	M 10^{18}	Molecule polare	M 10^{18}
Hidrogen	0	Acid clorhidric	0,33
Argon	0	Acid bromhidric	0.78
Azot	0	Acid clorhidric	1,03
Clor	0	Hidrogen sulfurat	1,10
Bioxid de carbon	0	Amoniac	1,50
Sulfură de carbon	0	Bioxid de sulf	1,61
Metan	0	Apă	1,85
Etan	0	Cloroform	0,95
Propan	0	Clorură de metilen	1,59
Heptan	0	Clorură de metil	1,97

Molecula de tretraclorură de carbon CCl_4 este nepolară, cu toate că legătura C-Cl este puternic polară, aceasta datorită faptului că molecula de tetraclorură de carbon are o structură simetrică.

Dacă introducem o moleculă polară într-un cîmp electric, acesta se orientează ca un mic magnet. Dacă moleculele nepolare sînt puse într-un cîmp electric, sarcinile electrice pozitive vor fi atrase într-o parte, iar cele negative vor fi respinse în sens opus, diferitele părți ale moleculelor se vor deforma, iar centrele de greutate vor înceta de a mai coincide.

Spunem că molecula a căpătat un *moment indus* și că molecula a fost *polarizată*. O relație asemănătoare cu a momentului permanent ne dă valoarea momentului indus, căpătată de moleculă:

$$M' = e \cdot l'$$

în care

M' este momentul indus, iar

l' este distanța dintre centrele de greutate ale sarcinilor electrice pozitive și negative

La fel cum poate acționa un cîmp electric asupra unei molecule, se pot acționa ionii asupra dipolilor, întrucît ionii exercită un cîmp electric în jurul lor. În jurul unui ion se pot orienta un număr diferit de dipoli și stabilitatea compușilor obținuți depinde de tendința pe care o au dipolii de a se orienta în jurul ionului după un octet și astfel explicăm formarea moleculelor substanțelor, ce au cuprinse în ele molecule de apă de cristalizare și în genere formarea combinațiilor complexe. Numărul de dipoli ce se pot grupa în jurul unui ion variază între 1 și 8.

Valența coordinativă. Combinații complexe sau coordinative. Dacă încălzim într-o eprubetă un cristal de sulfat de cupru, vom observa că acesta își pierde treptat culoarea albastră și se sfărîmă, transformîndu-se într-o pulbere albă, iar partea superioară rece, a eprubetei se aburește pe dinăuntru, din cauza apei condensate. Adăugînd apă după răcire, pulberea albă se colorează în albastru și se dizolvă apoi într-un exces de apă, ca și piatra vînătă inițială; dacă evaporăm pînă la uscare soluția obținută, se formează din nou cristale albastre de piatră vînătă.

Analiza chimică ne arată că aceste cristale albastre au o compoziție ce corespunde formulei $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, în timp ce pulberea albă are o compoziție ce corespunde formulei $CuSO_4$.

Numeroase substanțe cristalizează din soluție, cu un anumit număr de molecule de apă de cristalizare (apă de hidratare). Sub acțiunea căldurii, a acidului sulfuric concentrat, sau a altor compuși avizi de apă (agenți deshidratanți), aceste substanțe pierd o parte sau toată apa de cristalizare, modificîndu-și totodată o parte a proprietăților fizice (de exemplu culoarea și pierzîndu-și de obicei forma cristalină). Readuse în contact cu apa, ele își reiau apa și deci se hidratează apoi din nou. Trebuie să privim legătura dintre substanță și apa ei de cristalizare ca o adevărată combinare de molecule. O asemenea combinare între molecula unei substanțe și molecula de apă se petrece însă nu numai în cazul substanțelor ce pot cristaliza, ci și între moleculele de gaze sau lichide și moleculele apei, în care aceste substanțe se găsesc dizolvate.

Iată cîteva exemple de compuși cu apa de cristalizare sau de hidratare :

$H_2SO_4 \cdot H_2O$	$Cl_2 \cdot 6H_2O$	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$
$(NH_4)_2SO_3 \cdot H_2O$	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	$HCl \cdot 8H_2O$
$Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$
$H_2SO_4 \cdot 2H_2O$	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	$Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$

Din aceste ultime exemple rezultă că formarea combinațiilor dintre molecule are loc nu numai între moleculele apei și moleculele altei substanțe, ci încă și între molecule de substanțe diferite, altele decît apa ; acesta este cazul, de exemplu, al sulfatului dublu de magneziu și potasiu, sau al alaunului ordinar (sulfat dublu de aluminiu și potasiu cu 24 de molecule de apă de cristalizare).

Tot astfel este de exemplu cazul unor combinații de molecule formate din unirea azotatului de amoniu cu sulfatul de amoniu sau cu clorura de potasiu :

$$(NH_4)_2SO_4 \cdot 2NH_4NO_3, \qquad (NH_4)_2SO_4 \cdot NH_4NO_3,$$

$$KCl \cdot NH_4NO_3$$

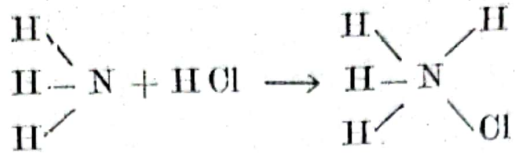
Aceste combinații, folosite în agricultură ca îngrășăminte chimice, sub denumirea de sulfonitrați (primele două) și sare mixtă (ultima), au proprietatea remarcabilă de a nu fi higroscopice, de a nu absorbi ușor apa, cum se întîmplă cu azotatul de amoniu. Din această cauză, combinațiile de mai sus pot fi păstrate în saci mai multă vreme.

Din toate aceste fapte rezultă prin urmare că se pot forma combinații nu numai între atomi, ci și între molecule stabile de substanțe diferite.

Un exemplu tipic și simplu de combinație între molecule îl avem în cazul formării clorurii de amoniu cu ajutorul amoniacului și al acidului

Scanned with OKEN Scanner

clorhidric. Aceste fenomene de reacție se explică în teoria clasică a valenței prin trecerea azotului de la forma inferioară de combinație trivalent la forma superioară, pentavalentă :



Formularea de mai sus nu este însă satisfăcătoare, nepermițînd să se evidențieze caracterul de electrolit al clorurii de amoniu și prin urmare existența unei electrovalențe, precum și existența a patru covalențe, care leagă în mod fix cei patru atomi de hidrogen de atomul de azot.

Unele elemente chimice, a căror electroafinitate nu este foarte pronunțată, cum sînt metalele, argintul, aurul, platina, fierul, cobaltul, nichelul, precum și unele metaloide, ca sulful, fosforul, azotul, au proprietatea, cînd se găsesc în stare de ioni, de a fixa un anumit număr de molecule neutre sau de alți atomi sau ioni, pentru a da naștere la combinații care, formulate cu ajutorul teoriei clasice a valenței, nu ne permit să le întrevedem adevărata lor comportare chimică. Așa de exemplu este cazul clorurii de amoniu, al clorurii diamoniacoargentică (ce se formează cînd tratăm clorura de argint cu amoniac în apă), al sulfatului tetraamoniacocupric, al platiniclorurii de potasiu, al fero- și fericianurii de potasiu etc., care în sistemul clasic de notație sînt formulate astfel :

NH_4Cl, $AgCl \cdot 2NH_3$, $PtCl_4 \cdot 2KCl$ $Fe(CN)_2 \cdot 4KCN$, $Fe(CN)_3 \cdot 3KCN$

Astfel de combinații între molecule identice sau diferite, care poartă numele de *combinații moleculare sau combinații complexe*, sînt formulate astăzi, datorită noțiunilor de electrovalență și de covalență, precum și introducerii de A. Werner (1892—1918) a noțiunii de *indice de coordinație*.

După Werner, o combinație completă ia naștere prin gruparea în jurul unui atom central a unui anumit număr de alți atomi (ioni) sau grupări atomice numite liganzi, care împreună formează un *ion complex*; alți atomi se găsesc în afara ionului complex, în sfera a doua, sub formă de ioni antagoniști, care neutralizează sarcinile electrice ale ionului complex (aflat în sfera I). În concordanță cu teoria lui Werner se formulează combinațiile de mai sus, astfel :

NH_4Cl, clorură de amoniu sau mai exact $[NH_4]^+ Cl^-$
$[Ag(NH_3)_2]Cl$, clorură diamoniacoargentică sau mai exact $[Ag(NH_3)_2]^+ Cl^-$
$[Cu(NH_3)_4]SO_4$, sulfat tetraamoniacocupric sau mai exact $[Cu(NH_3)_4]^{++} SO_4^{--}$
$K_2[PtCl_6]$, platiniclorură de potasiu sau mai exact $(PtCl)^{--} 2\,K^+$
$K_4[Fe(CN)_6]$, ferocianură de potasiu sau mai exact $[Fe(CN)_6]^{----}. 4\,K^+$
$K_3[Fe(CN)_6]$, fericianură de potasiu sau mai exact $[Fe(CN)_6]^{---} 3K^+$

În clorura de amoniu, atomul central este cel de azot; el leagă în sfera I patru atomi de hidrogen, care nu sînt ionizați, trei dintre acești

atomi fiind legaţi covalent, iar al patrulea coordinativ, formînd astfel ionul complex de amoniu.

În teoria electronică a valenţei, formarea complecşilor se explică deci prin stabilirea de legături de cîte doi electroni între atomul central şi atomii din sfera I; aceste legături, numite *coordinative*, nu sînt legături covalente obişnuite, deoarece perechile de electroni care unesc doi atomi nu iau naştere prin contribuţia a cîte unui electron de la fiecare atom, ci provin de la unul singur dintre aceşti atomi, în cazul nostru de mai sus ele provin de la electronii neparticipanţi ai atomului de azot din amoniac.

Numărul valenţelor coordinative este diferit; astfel, în cazul argintului, este 2; numărul valenţelor pe care le posedă atomul central al ionului complex poartă numele de *indice* sau *număr de coordinaţie*. După denumirea de valenţe coordinative, combinaţiile complexe se mai numesc şi *combinaţii coordinative*.

În sulfatul tetraamoniacocupric, atomul sau ionul central este cel de cupru; el leagă covalent, în sfera întîi, patru molecule de amoniac. Indicele de coordinaţie al cuprului este deci 4.

În platiniclorura de potasiu, atomul central este platina, care leagă covalent, în sfera întîi, şase atomi de clor; indicele de coordinaţie al platinei este deci 6.

După cum se poate constata uşor din formulele de mai sus, acelaşi indice de coordinaţie 6 îl are şi fero- sau fericianura de potasiu, deoarece aceste substanţe reprezintă combinaţii complexe ale unei molecule de cianură feroasă $Fe(CN)_2$, respectiv de cianura ferică cu patru, respectiv trei molecule de cianură de potasiu.

Din cele văzute mai sus rezultă că indicele de coordinaţie pe care îl au diferitele elemente ce pot forma ioni complecşi este diferit; astfel, de exemplu, indicele de coordinaţie al argintului este 2, al potasiului şi al fierului este 6 etc.

În cazul tuturor acestor elemente, indicele de coordinaţie este mai mare decît valenţa lor chimică. Într-adevăr, argintul, monovalent, are indicele de coordinaţie 2, iar cuprul, bivalent, are indicele de coordinaţie 4; de asemenea, fierul, care este bi- şi trivalent, are indicele de coordinaţie 6, iar platina, tetravalentă, are tot indicele 6.

Toate aceste elemente, al căror indice de coordinaţie este mai mare decît valenţa lor chimică, sînt definite ca elemente coordinativ nesaturate.

Elementele care nu pot da combinaţii coordinative sînt definite ca elemente coordinativ saturate. Acesta este cazul carbonului şi al altor elemente, al căror indice de coordinaţie este, după A. Werner, egal cu valenţa lor chimică.

Natura şi valenţa unui ion complex. Să considerăm ionul complex al ferocianurii de potasiu. Ferocianura de potasiu se formează din combinarea unei molecule de cianură feroasă cu patru molecule de cianură de potasiu. Ionul complex ferocian format $[Fe(CN)_6]$, al cărui indice de coordinaţie este 6, derivă de la cationul bivalent feros, ce constituie atomul central şi care mai poate fixa, în afară de doi anioni monovalenţi, încă alţi patru anioni monovalenţi, proveniţi de la patru molecule de cianură de potasiu. Ţinînd seamă de aceste date, sarcinile

electrice ale ionului complex ferocian vor fi deci $+2-6=-4$. Ionul complex ferocian este deci un anion tetravalent.

Să considerăm ionul complex al sulfatului tetraamoniacocupric; această substanță se formează din combinarea unei molecule de sulfat de cupru cu patru molecule de amoniac. Ionul complex tetraamoniacocupric $[Cu(NH_3)_4]^{++}$, al cărui indice de coordinație este 4, derivă de la cationul bivalent cupric, ce constituie ionul central și care poate fixa patru molecule neutre din punct de vedere electric. Ținînd seamă de aceste date, sarcinile electrice ale ionului complex tetraamoniacocupric vor fi aceleași ca ale cationului bivalent (ca ale atomului central). Ionul complex tetraamoniacocupric este deci un cation bivalent.

În general, natura și valența unui ion complex rezultă din suma algebrică a sarcinilor electrice ale ionului central și ale grupelor legate coordinativ.

Ionul complex este legat de ionii dinafară (din sfera a doua), prin electrovalență.

În ionul complex, atomii sînt legați printr-o valență chimică (covalent) sau printr-o valență coordinativă. Este vreo diferență între aceste două feluri de valențe? Noțiunea de valență coordinativă, dată de W e r n e r este — cum se poate constata din cele ce am văzut mai sus — distinctă de aceea de valență chimică. Înțelesul acestei noțiuni de valență coordinativă este mai profund după cum apare în teoria electronică a valenței.

În teoria electronică, amoniacul este format, după cum am văzut, prin unirea covalentă a azotului cu trei atomi de hidrogen; electronul fiecărui atom de hidrogen se unește cu cîte un electron de valență al atomului de azot, formîndu-se astfel trei dublete:

$$3\,H\cdot + \cdot\ddot{N}\cdot \longrightarrow H:\ddot{N}:H \quad (H)$$

și rămîne astfel atomul de azot cu o pereche de electroni, care nu participă la covalență.

Acidul clorhidric se formează prin unirea electrovalentă a hidrogenului cu clorul; electronul de valență al unui atom de hidrogen trece pe orbita periferică a atomului de clor, în care condiții se formează un ion pozitiv de hidrogen și unul negativ de clor, H^+Cl^-, care împreună constituie molecula de acid clorhidric. Cînd se formează clorura de amoniu, ionul de hidrogen se fixează pe atomul de azot, prin intermediul perechii de electroni liberi ai acestuia, convertind astfel amoniacul în ion amoniu, deoarece ionul de hidrogen aduce cu sine, cînd se fixează, o sarcină pozitivă

$$H-\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{N}}}}+HCl\longrightarrow\left[H-\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{N}}}}-H\right]^{+}\;:\ddot{Cl}:^{-}$$

Noua legătură care s-a format între atomul de azot amoniacal și ionul de hidrogen este de natură covalentă cu singura deosebire că dubletul

electronic care solidarizează acești doi componenți provine numai de la atomii de azot, de la atomul central. Această legătură, care ia naștere în cazul unui atom cu ajutorul electronilor de valență, neparticipanți la formarea combinațiilor simple, poartă numele de *legătură* sau *valență coordinativă*.

În ionul complex, atomii sînt legați deci de atomul central covalent sau coordinativ, ionul complex fiind legat la rîndul său de ionii din sfera a doua prin electrovalență.

Atomii posedă proprietatea de a da ioni complecși, respectiv ionii, care au într-un volum atomic mic o sarcină electrică ridicată, ca de exemplu :

Cr^{+++}, Fe^{+++}, Co^{+++}, Ni^{++}, Cu^{++}, Zn^{++}, Cd^{++}, Pt^{++++}, Ag^{+} etc.

Toți acești ioni au un volum atomic mic ; știm că prin volumul atomic al unui element înțelegem raportul dintre greutatea sa atomică și densitatea sa în stare solidă, acest volum atomic variind periodic cu numărul de ordine.

Datorită cîmpului electric, exercitat de sarcina electrică în jurul acestor atomi sau ioni centrali, se pot grupa molecule ce posedă un moment electric, adică dipoli, cum ar fi apa, amoniacul, oxidul de carbon, oxidul de azot etc., fixarea lor fiind datorită atracției exercitate de ionii centrali, însă legătura ce se stabilește nu este ionizabilă, căci nu se stabilește între doi ioni cu o sarcină electrică diferită. De asemenea, după cum am arătat mai înainte, legăturile dintre atomul central și ionii din interiorul ionului complex — cum ar fi cu ionii : Cl^-, CN^-, NO_2^- etc. — sînt legături covalente, deci ele au loc prin punere în comun de electroni.

Proprietățile ionilor complecși. Am văzut de exemplu că cianura feroasă $Fe(CN)_2$ se poate combina cu patru molecule de cianură de potasiu KCN, pentru a forma o substanță nouă, ferocianura de potasiu $K_4[Fe(CN)_6]$, în care caracterele inițiale ale ionilor de fier și cianogen au dispărut, pentru a face loc unor caractere noi, ale altui ion și anume ale ionului ferocian $[Fe(CN)_6]^{----}$. Acest fapt este general. Ionul complex este un ion nou, care se formează pe seama altor ioni sau grupări atomice și ale cărui caractere sînt distincte de acelea ale componenților lor care le-au dat naștere.

Astfel, supunînd electrolizei ferocianura de potasiu, ne-am așteptat ca fierul și potasiul (care dau naștere la ioni pozitivi) să meargă la catod, constatăm însă că numai potasiul merge la catod, iar fierul merge totdeauna la anod, însoțit fiind de șase grupări CN^-.

De asemenea, constatăm că unii ioni complecși au cu totul alte culori decît cele la care noi ne putem aștepta, după culoarea ionilor simpli. Astfel, clorura feroasă $FeCl_2$ are culoarea verzuie, iar prin tratarea ei cu exces de KCN (substanță incoloră) obținem o culoare galbenă, datorită ionului complex $[Fe(CN)_6]^{----}$ sau tratînd o soluție verde a unei sări de nichel cu o soluție de amoniac, se obține o culoare albastră, datorită ionului complex $[Ni(NH_3)_6]^{++}$; la fel sulfatul de cupru anhidru este incolor, iar cel cu apă de cristalizare este albastru, culoarea albastră fiind datorită ionului Cu^{++} hidratat $[Cu(H_2O)_5]^{++}$.

Se întîmplă uneori ca stabilitatea combinațiilor complexe să fie foarte mică în soluție. În astfel de cazuri se disociază, se desfac mai mult

sau mai puțin complet în componenții lor și anume în sarea ionului central și în sarea sau moleculele neutre complementare ; în soluția apoasă a acestor combinații complexe nestabile se dovedește atît prezența ionului complex, cît și a ionului central sau chiar numai a ionului central, după cum descompunerea în soluție a combinației complexe a fost parțială sau totală. Acesta este cazul de exemplu al alaunului (sulfatului dublu de aluminiu și potasiu) $AlK(SO_4)_2 . 12H_2O$, care în soluție apoasă nu prezintă nici o reacție caracteristică pentru ionul complex alumino-sulfuric hidratat, ci numai reacțiile caracteristice ale ionilor simpli generatori și anume reacțiile ionului aluminiu și ale ionului sulfuric (alături bineînțeles de reacțiile ionului potasiu).

Astfel de combinații coordinative complexe, a căror stabilitate este mică în soluție, din care cauză ionul complex se descompune în soluție în componenții săi și nu poate fi pus în evidență, sînt definite combinații complexe imperfecte și poartă numele de *săruri duble.*

În ceea ce privește citirea combinațiilor complexe, s-a convenit ca acele combinații care au apă de cristalizare în molecula lor să fie denumite hidrați, iar acele combinații ce au amoniac în moleculă să fie denumite amoniacați. Citirea hidraților, a amoniacaților ca și a celorlalte combinații complexe se face după ligandul ce este legat de atomul central.

Tabelul 26

Denumirea combinațiilor complexe

Ligandul	Denumirea	Ligandul	Denumirea
F	floro	SO_3	sulfito
Cl	cloro	SO_4	sulfato
CN	ciano	C_2O_4	oxalato
SCN	rodano	OH	hidroxo
NO_2	nitrito	H_2O	aquo
NO_3	nitrato	NH_3	amino
CO_3	carbonato	NO	nitrozo
			etc.

Complecșii arătați mai înainte sau alții noi vor fi scriși și citiți după denumirea de mai jos :

$CoCl_3(H_2O)_6$ se va scrie $[Co(H_2O)_6]\ Cl_3$ și se va citi clorură hexaaqu ocobaltică
$CoCl_3(NH_3)_6$ se va scrie $[Co(NH_3)_6]\ Cl_3$ și se va citi clorură hexaaminocobaltică
$Fe(CH)_2.4KCN$ se va scrie $K_4[Fe(CN)_6]$ și se va citi hexacianoferoat de potasiu
$Fe(CN)_3.3KCN$ se va scrie $K_3\ [Fe(CN)_6]$ și se va citi hexacianoferiat de potasiu
$2KCl . 4PtCl_4$ se va scrie $K_2\ [PtCl_6]$ și se va citi hexacloroplatinat de potasiu
$AgCl . 2NH_3$ se va scrie $[Ag(NH_3)_2]$ și se va citi clorură diaminoargentică
$CuSO_4 . 4NH_3$ se va scrie $[Cu(NH_3)_4]\ SO_4$ și se va citi sulfat tetroaminocupric
$FeNOSO_4$ se va scrie $(FeNO)\ SO_4$ și se va citi sulfat de nitrozofer etc.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL VI

TERMOCHIMIA

Arzînd în aer sau în oxigen cărbunele, se obține bioxid de carbon și căldură. Carbonatul de calciu (piatra de var) se poate transforma în oxid de calciu (var nestins) dacă-l încălzim puternic, la temperaturi înalte; descompunerea pietrei de var cere deci o cheltuială de căldură. Așadar, putem scrie:

$$C + O_2 = CO_2 + \text{căldură}$$

$$CaCO_3 + \text{căldură} = CaO + CO_2$$

Prin urmare, reacțiile chimice au loc cu dezvoltare sau cu absorbție de căldură.

Partea chimiei care se ocupă cu măsurarea cantităților de căldură dezvoltate sau absorbite într-o reacție chimică se numește *termochimia*. Măsurările cantităților de căldură dezvoltate sau absorbite se fac cu ajutorul unor calorimetre, de construcție specială, iar ca unitate de măsură se întrebuințează caloria mică sau caloria mare.

REACȚII EXOTERME ȘI REACȚII ENDOTERME

Se numesc exoterme reacțiile însoțite de dezvoltare de căldură, cum sînt: arderea cărbunelui în aer, formarea apei, a oxizilor metalici etc. (în general, combinarea elementelor antagoniste din punct de vedere electrochimic). Reacțiile endoterme sînt în schimb însoțite de absorbție de căldură; de exemplu, descompunerea apei, în hidrogen și oxigen, a carbonatului de calciu în oxid de calciu și bioxid de carbon și altele.

Substanțele rezultate dintr-o reacție exotermă se numesc *substanțe exoterme*, cele rezultate dintr-o reacție endotermă se numesc *substanțe endoterme*. Cele mai multe substanțe sînt exoterme.

Ecuația chimică în care este arătată și cantitatea de căldură dezvoltată sau absorbită de un mol de substanță se numește *ecuație termochimică*.

Cînd hidrogenul se combină cu oxigenul spre a forma apa, de fiecare mol de apă formată se dezvoltă în reacție o cantitate de căldură egală cu 69 kcal/mol. Ecuația termochimică a acestei reacții exoterme va fi deci

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O + (2 \times 69) \text{ k cal}$$

Scanned with OKEN Scanner

Invers, spre a descompune în elemente un mol de apă, este nevoie de o cantitate de căldură egală, încît ecuația termochimică a acestei reacții va fi :

$$2H_2O = 2H_2 + O_2 - (2 \times 69) \text{ k cal}$$

Fenomenele chimice se supun prin urmare celor două principii ale conservării energiei și ale conservării materiei.

Fenomenele termice care însoțesc reacțiile chimice sînt stăpînite deci de anumite legi sau principii.

Să considerăm ecuațiile chimice ale cîtorva reacții exoterme și anume reacțiile de formare a oxizilor de argint, mercur, cupru, a apei și a oxidului de calciu, înscriind alături și temperatura la care se descompun în elemente acești oxizi.

	Temperatura de descompunere a oxizilor formați
$4Ag + O_2 = 2Ag_2O + (2 \times 5{,}9)$ kcal	200°
$2Hg + O_2 = 2HgO + (2 \times 20{,}5)$ „	800°
$2Cu + O_2 = 2CuO + (2 \times 37{,}5)$ „	1 700°
$2H_2 + O_2 = 2H_2O + (2 \times 69)$ „	3 000°
$2Ca + O_2 = 2CaO + (2 \times 130{,}9)$ „	5 000°

Rezultă din aceste date că un compus chimic se descompune cu atît mai greu — deci este cu atît mai stabil — cu cît căldura dezvoltată în reacția sa de formare este mai mare, deci cu cît acest compus este mai exoterm. Această căldură dezvoltată în reacția de formare a unei substanțe din elementele sale se numește *căldură de formare* și măsoară întrucîtva stabilitatea substanței. Astfel, oxidul de argint, a cărui căldură de formare este relativ mică (5,9 kcal), se descompune relativ ușor (la 200°), spre deosebire de apă (căldura de formare 69 kcal/mol), care se descompune complet abia la 3 000°. Din faptul că oxidul de calciu de exemplu este un compus mai exoterm și deci mai stabil decît oxidul de argint, rezultă că oxigenul are mai multă afinitate pentru calciu decît pentru argint ; antagonismul electrochimic între oxigen și calciu este deci mai mare decît între oxigen și argint. Urmează de aici că elementul calciu are un caracter electropozitiv mai pronunțat decît argintul.

Cu cît un compus este deci mai exoterm și prin urmare mai stabil. cu atît afinitatea elementelor componente este mai mare, iar antagonismul lor electrochimic mai pronunțat.

În cazul diferiților compuși chimici, avînd un element comun, caracterul electrochimic antagonist al elementelor necomune este și el cu atît mai pronunțat, cu cît compusul este mai exoterm. Cantitățile de căldură absorbite sau dezvoltate în reacțiile chimice ne permit prin urmare să cunoaștem ușurința de formare și stabilitatea diferiților compuși chimici.

Căldura de formare a unei substanțe depinde de starea ei fizică. Astfel, de exemplu, combinarea a 2 g hidrogen cu 16 g oxigen, pentru a forma 18 g apă, în stare de vapori (avînd aceeași presiune), are loc cu o dezvoltare de 58,5 kcal/mol pe cînd aceeași combinare, dacă duce la formare de apă în stare lichidă, are loc cu o dezvoltare de 69 kcal.

Scanned with OKEN Scanner

Căldura de formare a apei lichide este deci superioară aceleia de formare a vaporilor de apă, deoarece fenomenul de trecere din stare de vapori în stare lichidă (fenomenul de lichefiere) este un fenomen exoterm, un fenomen ce se petrece cu dezvoltare de căldură. De asemenea, căldura de formare a substanțelor depinde și de forma cristalină a substanțelor ce reacționează, de temperatura la care are loc reacția pentru gaze și de presiune, iar dacă reacția se petrece în soluție, și de concentrația soluției. Din aceste motive, în ecuațiile termochimice trebuie totdeauna să apară și datele de mai sus. Trecerea apei din stare gazoasă în stare lichidă se scrie astfel :

$$H_2O \text{ gaz} = H_2O \text{ lichid} + 8{,}9 \text{ kcal}$$

Cînd nu se indică starea de agregare, temperatura, presiunea sau concentrația soluției, atunci înseamnă că reacția a avut loc la temperatura camerei (18°), la presiunea obișnuită, iar în cazul soluțiilor, înseamnă că ele sînt diluate.

Fenomenele chimice care se petrec cu absorbție de căldură sînt de obicei fenomenele de descompunere. Formarea unei substanțe este deci însoțită de obicei de dezvoltare de căldură, iar descompunerea ei de absorbție de căldură.

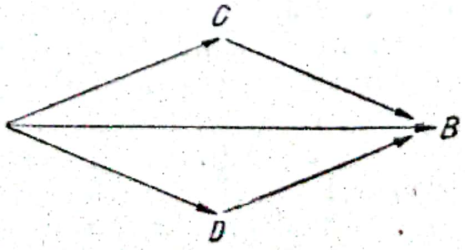
Datele termochimice au arătat că efectul termic care însoțește descompunerea unei substanțe este egal și de semn contrar aceluia care duce la formarea acelei substanțe.

După cum avem căldură de formare, avem și căldură de dizolvare, căldură de ardere, căldură de neutralizare etc. Înțelegem prin căldură de dizolvare, cantitatea de căldură ce apare la dizolvarea unei molecule gram din corpul respectiv etc.

2. PRINCIPIUL STĂRII INIȚIALE ȘI FINALE

Legea lui Hess (legea constanței sumelor de căldură). Unele reacții chimice pot avea loc în mai multe moduri, astfel ca din aceiași produși inițiali să ajungem la aceiași produși finali. Astfel, carbonul se poate combina cu oxigenul spre a da naștere bioxidului de carbon în mod direct; dar carbonul se poate combina cu oxigenul spre a da la început oxid de carbon, iar acesta la rîndul lui se poate din nou combina cu oxigenul, spre a da naștere bioxidului de carbon, deci pe cale indirectă.

Cele de mai sus le putem reprezenta schematic astfel : de la corpul *A* la corpul *B* putem ajunge pe o cale directă; dar mai putem ajunge de



la A la B şi pe căi indirecte, ACB sau ADB. Legea lui Hess ne spune că „totalitatea căldurii dezvoltate într-o reacţie chimică nu depinde decît de starea iniţială şi finală a sistemului, nu şi de fazele intermediare prin care a trecut sistemul", sau cu alte cuvinte : „cantitatea de căldură dezvoltată sau absorbită într-o reacţie chimică este aceeaşi, fie că reacţia are loc deodată, fie că trece prin mai multe stări intermediare". Iată cîteva exemple care demonstrează exactitatea acestei legi.

a) Carbonul poate arde direct dînd bioxid de carbon, dar această ardere se poate face şi în două faze : arderea carbonului dînd oxid de carbon, urmată de arderea oxidului de carbon dînd bioxid de carbon :

$$\begin{aligned} C + O_2 &= CO_2 + 94{,}4 \text{ k cal} \\ 2C + O_2 &= 2CO + (2 \times 26{,}1) \text{ k cal} \\ 2CO + O_2 &= 2CO_2 + (2 \times 68{,}3) \text{ kcal} \end{aligned}$$

Total $2 \times 94{,}4$ k cal/mol

Fie că reacţia merge direct, fie că trece printr-o fază intermediară, cantitatea de căldură dezvoltată este în ambele cazuri aceeaşi, anume 94,4 kcal de fiecare mol de bioxid de carbon format.

b) Plecînd de la hidroxidul de sodiu şi acidul sulfuric se poate obţine sulfatul de sodiu, fie direct, fie în două faze :

$$\begin{aligned} 2NaOH + H_2SO_4 &= Na_2SO_4 + 2H_2O + 31{,}4 \text{ kcal} \\ NaOH + H_2SO_4 &= NaHSO_4 + H_2O + 14{,}75 \text{ kcal} \\ NaOH + NaHSO_4 &= Na_2SO_4 + H_2O + 16{,}65 \text{ kcal} \end{aligned}$$

Total 31,40 kcal/mol

Această lege are o mare importanţă practică, căci ne permite să calculăm cantităţile de căldură ce apar sau dispar într-o reacţie şi care nu se pot determina prin măsurare directă. Astfel, în cazul arderii cărbunelui, căldura de formare a oxidului de carbon nu poate fi determinată experimental ; se poate determina în schimb prin măsurători directe căldura ce apare prin arderea carobnului cînd se obţine bioxid de carbon şi a oxidului de carbon ; obţinem în primul caz 94 kcal iar în al doilea caz 68,3 kcal de fiecare mol de bioxid de carbon. Diferenţa $94{,}4 - 68{,}3 = 25{,}1$ kcal reprezintă căldura de formare a oxidului de carbon.

3. PRINCIPIUL TRAVALIULUI MAXIM

Orice transformare chimică care are loc fără intervenţia unei energii dinafară (căldură, lumină, electricitate) tinde să dea naştere acelei substanţe sau oricărui sistem de substanţe care este capabil să dezvolte cea mai mare cantitate de căldură.

Aceste constatări au fost făcute de M. Berthelot în urma studiului calorimetric al diferitelor reacţii chimice. Ele permit să se poată prevedea dacă unele reacţii chimice pot avea loc sau nu în anumite condiţii. Astfel, de exemplu, ştim că halogenii (fluorul, clorul, bromul, iodul) se combină cu hidrogenul, pentru a da naştere hidroacizilor corespunzători (acizilor fluorhidric, clorhidric, bromhidric şi iodhidric).

În aceşti hidracizi, substituirea halogenului cu un altul nu este posibilă în toate cazurile ; ea are loc numai în anumite cazuri, pe care principiul travaliului maxim le prevede şi anume numai atunci cînd din reacţia

chimică de formare a noului hidracid apare o cantitate de căldură mai mare decît aceea care a luat naştere la formarea hidracidului iniţial. Pentru ca să putem stabili cînd un halogen se poate substitui altui halogen din combinaţia sa hidrogenată, va trebui deci să cunoaştem mai întîi căldura de formare a hidracizilor. Pentru diferiţii hidracizi, această căldură de formare, determinată pe cale calorimetrică, este înscrisă în ecuaţiile termochimice de mai jos :

$H_2 + F_2 = 2HF + (2 \times 38{,}3)^*$ kcal, respectiv $(2 \times 50{,}5)^{**}$ kcal
$H_2 + Cl_2 = 2HCl + (2 \times 28{,}0)$ „ „ $(2 \times 39{,}4)$ „
$H_2 + Br_2 = 2HB + (2 \times 12{,}5)$ „ „ $(2 \times 20{,}0)$ „
$H_2 + I_2 = 2HI + (2 \times 0{,}4)$ „

Cu aceste date vom putea deci prevedea că elementul clor, dezvoltînd mai multă căldură decît bromul şi iodul, va deplasa aceste ultime elemente din hidracizii corespunzători, pe cînd iodul, de exemplu, nu va fi capabil să deplaseze niciun halogen din combinaţiile sale hidrogenate.

Cu cît un element provoacă o căldură de formare mai mare, cu atît acel element are o afinitate mai mare, cu atît el dă combinaţii mai stabile, care se formează mai uşor. Acidul fluorhidric, avînd căldura de formare mai mare ca a celorlalţi hidracizi, afinitatea fluorului este mai mare decît aceea a celorlalţi halogeni pentru hidrogen, din care cauză fluorul scoate clorul, bromul şi iodul din acizii corespunzători, pentru a forma acidul fluorhidric, care este mai exoterm şi deci mai stabil.

Afinitatea halogenilor pentru hidrogen scade deci o dată cu creşterea greutăţii atomice a halogenului, iar ordinea în care ei se substituie unul pe altul, în hidracizii corespunzători, este ordinea creşterii căldurii de formare a acestor hidracizi.

Principiul travaliului maxim nu se aplică însă în cazul tuturor reacţiilor chimice ; el este limitat numai la reacţiile care se pot petrece într-o singură direcţie, la aşa-numitele transformări inversibile. De asemenea, principiul travaliului maxim nu-şi găseşte aplicarea în cazul reacţiilor endoterme, care după acest principiu nu ar trebui să aibă loc ; la fel, dizolvarea sărurilor cu absorbţie de căldură sau vaporizarea lichidelor la temperatura obişnuită, care se face cu absorbţie de căldură, după principiul travaliului maxim, ar însemna să nu poată avea loc.

4. IMPORTANŢA BIOLOGICĂ A FENOMENELOR TERMOCHIMICE

După cum ştim, organismul animal are o temperatură proprie, datorită faptului că el dezvoltă căldură. Originea acestei energii ce o dezvoltă organismul viu trebuie căutată în transformările chimice pe care le suferă alimentele în organism. Aceste transformări chimice sînt mai ales de natură oxidativă ; ele reprezintă adevărate combinaţii ale materiei organice, cu formare de bioxid de carbon, apă şi azot, în care caz materia organică este transformată în substanţe minerale, cu dezvoltare de căldură. Nu totdeauna însă procesul de distrucţie oxidativă în organism este împins pînă la mineralizarea completă a materiei organice. În unele cazuri, acest

* Pentru cazul formării substanţelor în stare gazoasă
** Pentru cazul formării substanţelor în stare de soluţie

proces este limitat, dînd naştere unor substanţe organice cu o alcătuire mai simplă şi cu un grad de oxidare mai înaintat, care se elimină din organism ca produse de dezasimilare, de excreţie.

Cunoscînd pe de o parte căldura de combinaţie a diferitelor alimente ingerate de animal, iar pe de altă parte aceea a produselor de excreţie, se poate obţine prin diferenţă valoarea energetică pe care o au diferitele alimente pentru anumite animale.

Această evaluare energetică a alimentelor este importantă, pentru că permite să putem stabili raţia minimă a alimentelor pentru diferitele tipuri şi categorii de animale şi oameni.

Nu numai fenomenele de combustie ale alimentelor sînt cauza energiei de care dispune organismul viu, acest organism poate provoca şi fenomene de degradare, de simplificare a materiei organice, fără intervenţia oxigenului atmosferic.

Astfel de fenomene de degradare, numite fermentaţii, au şi ele loc cu dezvoltare de căldură şi pentru unele fiinţe microscopice constituie unicul mod de procurare a energiei necesare întreţinerii vieţii. Astfel de fenomene de fermentaţie nu sînt caracteristice numai microorganismelor, ele apar şi în cazul fiinţelor superioare; aşa de pildă fenomenele de contracţie musculară, care stau la originea activităţii animalului, sînt legate de procesul de degradare a zahărului în organism, care la rîndul ei depinde de dezvoltarea de energie calorică.

De unde posedă materia organică a elementelor această energie care se eliberează în procesul de distrucţie oxidativă sau de degradare la adăpost de aer? Sub influenţa radiaţiilor luminoase ale soarelui, organele verzi ale plantelor — frunzele — au proprietatea de a descompune bioxidul de carbon din atmosferă, fixînd carbonul şi restituind atmosferei oxigenul.

În aceste condiţii, planta îşi fabrică materia organică necesară formării şi dezvoltării ţesuturilor. Acest proces de sinteză chimică, care aparţine unui fenomen de reducere, are loc cu cheltuială de energie; într-adevăr, în procesul de asimilaţie a carbonului, energia radiantă a soarelui este absorbită şi transformată, datorită colorantului verde al frunzelor (clorofilei), în energie chimică potenţială.

Cînd această materie organică se descompune, se degradează, astfel cum se întîmplă în fenomenele de respiraţie animală şi vegetală, iau naştere substanţe organice mai simple şi mai oxidate şi substanţe minerale (CO_2, H_2O etc.) şi se eliberează totodată sub formă de căldură întreaga cantitate de energie absorbită la formarea ei.

Datorită prin urmare formării şi distrucţiei pe cale chimică a alimentelor, vieţuitoarele îşi pot procura energia necesară întreţinerii vieţii.

DISOCIEREA TERMICĂ

G. Grove acum 100 de ani a făcut următoarea experienţă: a lăsat să cadă într-un vas cu apă rece picături de platină topită. Se observă că pe suprafaţa platinei din vas se depun bule de gaz care, supuse analizei chimice, se constată că sînt constituite din hidrogen şi oxigen. Deci, la

temperatura de topire a platinei (aproximativ 2 000°), apa se descompune în componenţi (hidrogen şi oxigen). În acelaşi timp însă, hidrogenul se combină cu oxigenul prin încălzire. Prin urmare, la aceeaşi temperatură, unele substanţe se pot descompune şi combina. Fenomenul acesta de desfacere şi refacere a corpurilor sub influenţa temperaturii poartă numele de disociere termică.

a) *Disocierea gazelor.* Să urmărim felul în care apa se desface şi se reface la diferite temperaturi. La temperaturi joase, în lipsă de catalizatori, hidrogenul şi oxigenul nu se pot combina între ei spre a forma apă; între 500 şi 700°, combinarea este mai activă; iar între 750 şi 1 300° se face cu explozie.

La temperaturi mai mari de 1 500°, apa începe să se descompună treptat iar la 3 500°, descompunerea apei este maximă. Coborînd încet temperatura de la 3 500 la 1 300°, apa se reface.

Spunem că de la 1 300° în sus apa se disociază, gradul de disociere crescînd pînă la 3 500°. Putem reprezenta disocierea termică a apei ca în figura 20.

Pe axa X sînt însemnate temperaturile, pe axa Y procentele de amestec necombinat sau disociat ($H_2 + O_2$), faţă de totalitatea apei căreia hidrogenul şi oxigenul, luat în reacţie, îi pot da naştere. Deci între 1 300 şi 3 500° avem prezente atît molecule de apă, cît şi molecule de hidrogen şi oxigen.

H. Sainte-Claire Deville a imaginat un aparat, aşa-numitul *tub cald-rece*, cu ajutorul căruia putem studia disocierea corpurilor în stare gazoasă (fig. 21).

Acest aparat constă dintr-un tub de alamă argintat la exterior *a*, ce se introduce într-un tub de porţelan smălţuit *b*.

Prin tubul *a* trece un curent de apă rece, iar tubul *b* este încălzit într-un cuptor, la temperatura la care dorim să studiem disocierea termică a unui gaz. Prin *c* se introduce gazul căruia dorim să-i studiem disocierea, la o temperatură dată. Oricît de ridicată ar fi temperatura în tubul *b*, în vecinătatea tubului *a* temperatura nu depăşeşte 20°, datorită curentului de apă rece, din care cauză substanţele provenite prin disociere nu se vor mai putea recombina.

Să presupunem că dorim să studiem disocierea termică a oxidului de carbon la o anumită temperatură. Oxidul de carbon, introdus în vas prin tubul *c*, din cauza temperaturii, se va disocia termic în carbon şi oxigen. Carbonul se va depune pe suprafaţa rece a tubului *a*, iar oxigenul se va combina cu oxidul de carbon, va da bioxid de carbon, care va fi captat în eprubeta *t*, unde va fi măsurat şi astfel vom cunoaşte gradul de disociere la temperatura la care s-a lucrat.

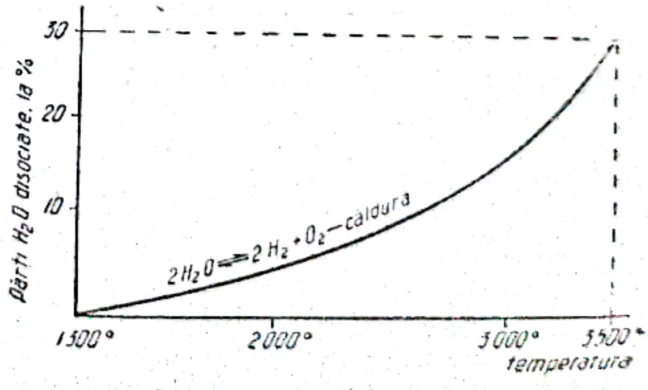


Fig. 20 — Disociaţia termică a apei

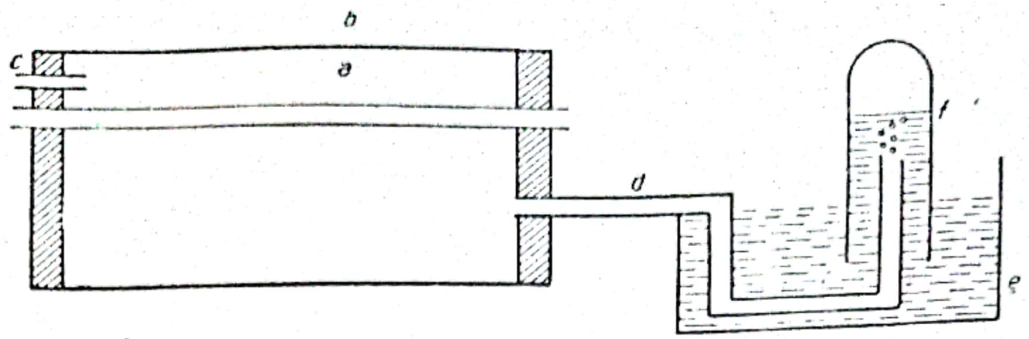


Fig 21 — Disociația termică a gazelor

b) ***Disocierea corpurilor solide.*** În ceea ce privește disocierea corpurilor solide, aceasta a fost studiată de A. Debray. Carbonatul de calciu, încălzit în aer liber, se descompune complet în bioxid de carbon și oxid de calciu. Făcînd însă descompunerea într-un spațiu limitat, fenomenul este mai complicat. Fenomenul se poate urmări într-un aparat compus dintr-un vas de porțelan legat la unul din capete cu o pompă pneumatică *P*, iar la celălalt capăt cu un manometru cu mercur *M*. Vasul de porțelan se introduce într-o baie de fontă *A*, în care se află zinc (punctul de fierbere 920°) sau cadmiu (punctul de fierbere 720°) topit, temperatura fiind menținută tot timpul experienței la punctul de fierbere al acestor metale, 720° sau 920°, operația executîndu-se astfel:

— se introduce în vasul de porțelan o capsulă de platină conținînd carbonat de calciu pur;

— se face vid complet și se închide comunicația cu pompa;

— se încălzește aparatul la temperatura de fierbere a cadmiului (720°).

În aceste condiții, carbonatul de calciu se descompune treptat:

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$$

Bioxidul de carbon, dezvoltîndu-se într-un spațiu închis, exercită o presiune din ce în ce mai mare, atît asupra manometrului, cît și asupra

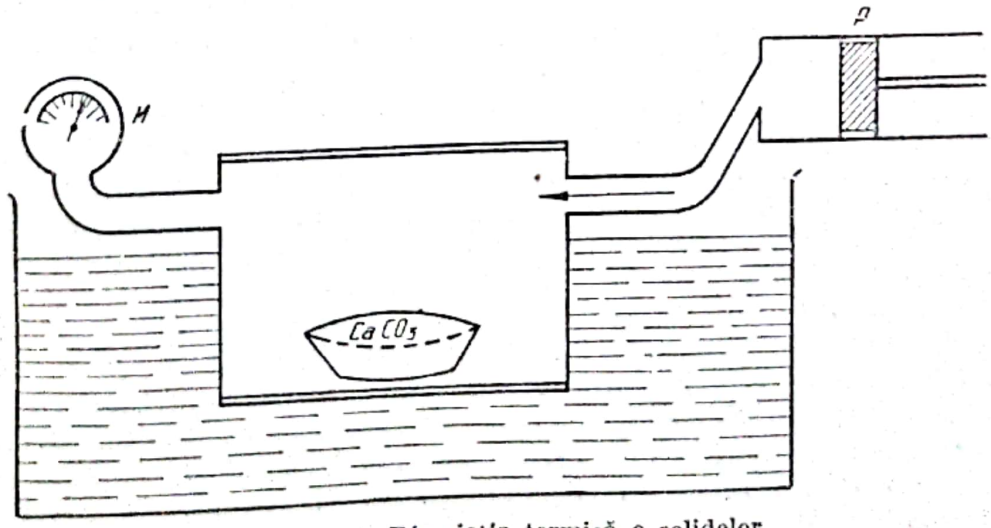


Fig. 22 — Disociația termică a solidelor

carbonatului de calciu din capsulă. Cînd manometrul indică o presiune de 85 mm, descompunerea încetează, oricît am continua încălzirea. Facem din nou vid, astfel ca presiunea să scadă şi închidem din nou comunicaţia cu pompa. Constatăm iarăşi că presiunea creşte continuu, pînă ajunge la 85 mm cînd creşterea presiunii încetează. Experienţa aceasta se poate repeta de nenumărate ori, pînă ce tot carbonatul de calciu s-a descompus. Presiunea maximă de 85 mm nu va fi depăşită niciodată, atîta timp cît temperatura nu trece de 720°.

Înlocuind cadmiul prin zinc şi repetînd experienţa de mai sus la temperatura de 920°, la care fierbe zincul, constatăm că presiunea citită la manometru este de 570 mm şi nu mai creşte. Lăsăm aparatul să se răcească; cînd temperatura a ajuns la 720°, presiunea este de 85 mm, iar în acest timp o parte din bioxidul de carbon s-a recombinat cu oxidul de calciu. Lăsăm ca răcirea să fie completă, pînă la temperatura camerei; constatăm că presiunea interioară a scăzut la presiunea redusă iniţială, rămasă după realizarea vidului, ceea ce dovedeşte că oxidul de calciu s-a recombinat cu tot bioxidul de carbon:

$$CO_2 + CaO \longrightarrow CaCO_3$$

Experienţa de sus ne arată că într-o incintă închisă, descompunerea termică a substanţelor de felul carbonatului de calciu este limitată, la o temperatură dată; aceasta are loc numai pînă ce gazul format atinge o anumită presiune, numită *tensiune de disociere*, ce depinde de temperatură. Această tensiune de disociere creşte o dată cu temperatura şi este independentă de volumul vasului în care se face experienţa, de cantitatea de substanţă luată în reacţie şi de timpul cît durează încălzirea.

Fenomenul arătat mai sus îşi găseşte asemănare cu tensiunea de vapori a lichidelor. Astfel, la vaporizarea lichidelor, avem o tensiune a vaporilor care este constantă, pentru o anumită temperatură. Şi tensiunea vaporilor creşte o dată cu temperatura, la fel ca în cazul tensiunii de disociere.

Şi în cazul tensiunii vaporilor, la creşterea presiunii, o parte din vapori se vor condensa refăcînd lichidul şi la fel tensiunea de vapori a lichidelor este independentă de cantitatea de lichid sau de volumul vasului unde are loc evaporarea, ea depinzînd numai de temperatură.

Am văzut la combinaţiile complexe că avem o serie întreagă de substanţe ce conţin în molecula lor apă de cristalizare, denumite hidraţi. Fiecare hidrat are, la o anumită temperatură, o anumită tensiune a vaporilor. Cînd tensiunea vaporilor este mai mare decît tensiunea vaporilor de apă ce se află în atmosferă — la temperatura obişnuită — atunci cristalul pierde apa sa de cristalizare şi se transformă treptat într-un corp mai puţin hidrat sau un corp anhidru, pierzîndu-şi înfăţişarea cristalină şi transformînd-se într-o pulbere. Zicem că corpul nostru este *eflorescent*. Astfel, hidratul $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ cu timpul se transformă în aer în $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$, apoi în $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ şi apoi în Na_2CO_3.

Se poate însă întîmpla şi fenomenul contrar, adică ca tensiunea de vapori a apei de cristalizare să fie mai mică decît tensiunea vaporilor

de apă din mediul înconjurător; în acest caz, corpul poate absorbi vapori de apă din atmosferă, el fiind *higroscopic*, iar cînd corpul se poate chiar dizolva în apa sa de cristalizare, el este *delicvescent*. Așa se întîmplă cu hidroxidul de sodiu, clorura de calciu, azotatul de sodiu, azotatul de amoniu etc.

Se înțelege că efloreșcența sau higroscopicitatea unui corp este în strînsă legătură cu umiditatea atmosferică, variind cu gradul de umiditate al atmosferei.

Scanned with OKEN Scanner

de apă din mediul înconjurător; în acest caz, corpul poate absorbi vapori de apă din atmosferă, el fiind *higroscopic*, iar cînd corpul se poate chiar dizolva în apa sa de cristalizare, el este *delicvescent*. Așa se întîmplă cu hidroxidul de sodiu, clorura de calciu, azotatul de sodiu, azotatul de amoniu etc.

Se înțelege că efloreșcența sau higroscopicitatea unui corp este în strînsă legătură cu umiditatea atmosferică, variind cu gradul de umiditate al atmosferei.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL VII

CINETICA CHIMICĂ
ECHILIBRUL IN REACȚIILE CHIMICE

Cinetica chimică este partea din chimie care studiază vitezele cu care au loc reacțiile chimice și dependența acestora de diferiți factori.

Vitezele cu care au loc reacțiile chimice diferă foarte mult de la o reacție la alta. Astfel, exploziile sînt reacții chimice ce se produc aproape instantaneu, într-un timp foarte scurt, de exemplu, într-o zecime de miime de secundă ; de asemenea reacțiile ce se petrec între ioni sînt foarte iuți, ca și reacțiile ce au loc la temperaturi mari, alte reacții chimice se petrec în cîteva secunde sau într-o fracțiune de secundă, în cîteva minute, ore sau zile, iar unele procese chimice — cu deosebire acelea care au loc în scoarța pămîntului — durează sute, mii și milioane de ani. Chiar o aceeași reacție chimică poate avea loc cu viteze foarte diferite, în funcție de condițiile în care se petrece.

Viteza cu care se formează anumiți compuși chimici prezintă o mare importanță din punct de vedere practic.

Pe lîngă însemnătatea practică, studiul vitezei de reacție are o foarte mare însemnătate teoretică ; studiind vitezele reacțiilor se poate clarifica modul cum se petrece un proces chimic și deci se poate înțelege mai profund mecanismul însuși al reacției.

Pentru a măsura viteza reacțiilor chimice se cercetează variația în unitatea de timp a concentrației substanțelor intrate sau ieșite din reacție. Viteza unei reacții chimice în cursul procesului chimic nu are o valoare constantă, viteza este mare la început și ea scade pe măsură ce substanțele inițiale se consumă. Dacă însemnăm cu X_1 și X_2 numărul de molecule-gram din vasul de reacție în unitatea de volum, transformate după timpurile t_1 și t_2, viteza medie a unei reacții chimice va fi dată pentru intervalul de timp $t_2 - t_1$:

$$V_{\text{medie}} = \frac{X_2 - X_1}{t_2 - t_1}$$

Se obișnuiește a se exprima viteza unei reacții prin variația concentrației în funcție de variația infinit de mică de timp ; în acest caz nu mai avem viteza medie, ci viteza reală la un moment dat și ea va fi exprimată ca o diferențială a concentrației în timp. Însemnînd cu dX

variația infinit de mică a concentrației cu timpul infinit de mic dt, vom avea relația.

$$V_{\text{reală}} = \pm \frac{dX}{dt}$$

1. INFLUENȚA DIFERIȚILOR FACTORI ASUPRA VITEZEI DE REACȚIE

Viteza de reacție depinde în primul rînd de natura substanțelor ce reacționează, iar în al doilea rînd de concentrație, temperatură, presiune etc. Să luăm pe rînd și să vedem cum influențează acești factori reacțiile chimice.

a) *Influența concentrației substanțelor ce reacționează asupra vitezei de reacție.* Să presupunem că substanțele ce reacționează sînt toate sub formă gazoasă și să vedem cum influențează concentrația asupra vitezei de reacție.

Pentru a fi posibilă acțiunea reciprocă dintre două molecule, trebuie ca moleculele să se ciocnească între ele, adică moleculele în mersul lor dezordonat să se poată apropia unele de altele, astfel încît să se poată produce mutări de electroni, regrupări de atomi, spre a se putea crea noi molecule. Cu cît numărul de ciocniri dintre molecule este mai mare, cu atît substanțele vor reacționa mai mult și se va forma o cantitate mai mare din noile substanțe. Aceasta ne arată că viteza de reacție crește cînd numărul de ciocniri dintre molecule crește, iar numărul de ciocniri dintre molecule este cu atît mai mare, cu cît concentrațiile substanțelor ce reacționează sînt mai mari. Deci, *viteza de reacție* este *direct proporțională cu concentrațiile substanțelor ce reacționează.*

Dacă în reacția chimică una din substanțe apare într-o cantitatea mai mare (decît o moleculă), atunci concentrația substanței se exprimă prin relația ce dă viteza de reacție, la o putere egală cu numărul de molecule ce intră în reacție. Astfel, reacția

$$2\,NO + H_2 = N_2O + H_2O$$

va avea viteza

$$V = K \cdot C_{NO}^2 \cdot C_{H_2}$$

în care:

V reprezintă viteza de combinare a monoxidului de azot cu hidrogenul;

C_{NO} și C_{H_2} — concentrațiile moleculare ale acestor două substanțe;

K — constanta de viteză, adică viteza cu care se combină cele două substanțe atunci cînd concentrațiile lor sînt egale cu o moleculă-gram la litru.

Toate considerațiile de mai sus sînt valabile în cazul reacțiilor în stare gazoasă, și în cazul reacțiilor ce au loc în soluții diluate sau în stare lichidă.

Cînd moleculele corpurilor ce reacţionează se găsesc în stare solidă, chiar dacă sînt foarte fin divizate, numai o fracţiune infimă din moleculele corpurilor respective ajunge în contact şi pot reacţiona ; din această cauză, corpurile solide nu pot reacţiona între ele la temperatura camerei. La temperaturi ridicate se pot obţine reacţii şi între corpurile solide, dar şi în acest caz viteza de reacţie este mică. Astfel, dacă încălzim fier în bare cu pulbere de cărbune, la temperaturi de 600—800°, timp de 5 sau 6 zile, se poate carbura fierul şi obţine deci oţelul.

Aceleaşi substanţe care nu reacţionează în stare solidă — întrucît nu există ciocniri între moleculele substanţelor de specii diferite — pot reacţiona cu o viteză de reacţie mare atunci cînd substanţele se află în soluţie. Astfel, amestecul de bicarbonat de sodiu şi acid citric, ambele fiind solide, poate fi ţinut oricînd, fără ca substanţele să reacţioneze între ele. Dimpotrivă, cînd aceste substanţe sînt în soluţie, imediat are loc o reacţie chimică, după ecuaţia :

$$NaHCO_3 + HOOC-CH_2-\underset{\displaystyle COOH}{\overset{\displaystyle OH}{C}}-CH_2-COOH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow HOOC-CH_2-\underset{\displaystyle COOH}{\overset{\displaystyle OH}{C}}-CH_2-COONa + CO_2 + H_2O$$

Această reacţie se petrece cu o viteză de reacţie foarte mare, din cauză că bicarbonatul de sodiu şi acidul citric în soluţie se află sub formă de ioni, care dau o concentraţie mare particulelor ce se pot ciocni între ele şi deci pot reacţiona, fapt ce nu se întîmplă cînd substanţele erau în stare solidă.

În general, reacţiile între ioni sînt reacţii aproape instantanee, chiar la temperatura obişnuită. Ionii se unesc datorită atracţiilor electrostatice ce au loc între particulele încărcate cu electricitate de sens contrar, dînd naştere de obicei unor corpuri insolubile.

Viteza de reacţie este de asemenea mare în cazul corpurilor ce se află în stare născîndă, adică sub formă atomică ; astfel, hidrogenul molecular descompune clorura de argint la temperatura de 100°, pe cînd hidrogenul atomic o descompune chiar la temperatura camerei, datorită faptului că hidrogenul în stare atomică are o energie mai mare de combinare decît hidrogenul molecular, după ecuaţia :

$$H + AgCl = HCl + Ag,$$

b) *Influenţa temperaturii asupra vitezei de reacţie.* Temperatura exercită o mare influenţă asupra vitezei de reacţie. La temperaturi foarte scăzute, reacţiile chimice — oricare ar fi concentraţia sau mediul în care substanţele se găsesc — nu pot avea loc.

Scanned with OKEN Scanner

Se cunoaşte o singură reacţie, care poate avea loc chiar la temperatura de —252° şi anume reacţia de combinare a fluorului cu hidrogenul :

$$F_2 + H_2 = 2HF$$

Viteza de reacţie creşte o dată cu creşterea temperaturii şi anume în genere pentru o creştere a temperaturii cu 10°, viteza de reacţie se dublează sau chiar se triplează.

Studiindu-se combinarea hidrogenului cu oxigenul la diferite temperaturi, s-a constatat că spre a transforma în apă 0,15% din amestecul celor două gaze, este nevoie, la diferite temperaturi, de următoarele durate de timp :

la temperatura de 510°, durata necesară este de 50 minute ;
„ „ „ 519°, „ „ „ „ 25 sau $\frac{50}{2}$ minute ;
„ „ „ 529°, „ „ „ „ 12,5 sau $\frac{50}{4}$ „ ;
„ „ „ 709°, „ „ „ „ $\frac{50}{220}$ minute sau $\frac{1}{350}$ secunde.

O dată cu creşterea temperaturii, durata reacţiei scade ; dar pe cînd temperatura reacţiei creşte în progresie aritmetică, durata ei scade în progresie geometrică.

Invers, cînd temperatura scade în progresie aritmetică, durata reacţiei creşte în progresie geometrică. Astfel, pentru aceeaşi experienţă de mai sus :

la temperatura de 499°, durata necesară este de 50×2 minute :
„ „ „ 489°, „ „ „ „ 50×4 „
. . . . . .
. . . . . .
. . . . . .
„ „ „ 9°, „ „ „ „ $50 \times 2^{50} = 2629 \times 10^{13}$ minute.

Pentru temperatura de 9° rezultă din cele de mai sus o durată de reacţie egală cu 11 miliarde de ani, ceea ce din punct de vedere practic înseamnă că amestecul de hidrogen şi de oxigen nu reacţionează. Cu cît temperatura scade, viteza de reacţie scade şi ea şi tinde către zero pentru zero absolut. Deci, la zero absolut nu mai există reacţii chimice şi toate moleculele sînt inerte, fapt de altfel explicabil, fiindcă la zero absolut nu mai are loc mişcarea moleculelor, deci acestea nu se mai pot ciocni şi prin urmare nu vor reacţiona.

Se cunoaşte un singur fenomen chimic la care viteza de reacţie scade atunci cînd temperatura se ridică. Acesta este cazul oxidării monoxidului de azot. La temperaturi joase, viteza acestei reacţii devine considerabilă.

Creşterea vitezei de reacţie cu creşterea temperaturii se poate explica astfel : mărind temperatura, se măreşte şi viteza de mişcare a moleculelor,

ceea ce face să se mărească numărul de ciocniri dintre molecule şi deci posibilităţile de unire a atomilor din molecule între ei. În unele cazuri, la o ridicare mare a temperaturii, se poate schimba cu totul mersul unei reacţii, dînd naştere altor produşi.

c) *Influenţa luminii asupra vitezei de reacţie.* În unele cazuri, radiaţiile luminoase fac posibile anumite reacţii, iar în alte cazuri pot mări viteza unei reacţii oarecare.

Sînt unele reacţii chimice ce nu pot avea loc decît sub influenţa luminii; acestea se numesc *reacţii fotochimice*. Astfel, este cazul descompunerii bromurii de argint sub influenţa luminii:

$$2\ AgBr = 2\ Ag + Br_2$$

La fel dacă ţinem la întuneric un amestec de hidrogen şi clor, sau metan şi clor, aceste substanţe nu reacţionează între ele. Supus însă acţiunii radiaţiilor solare, clorul reacţionează cu metanul, iar sub influenţa radiaţiilor ultraviolete, clorul se combină cu hidrogenul, în ambele cazuri reacţiile avînd loc cu explozie şi deci se petrec cu viteze foarte mari.

Influenţa radiaţiilor asupra vitezei de reacţie a fost studiată de Grothus, care a enunţat următoarea lege: *numai radiaţiile ce pot fi, absorbite de corpurile ce reacţionează pot produce o reacţie fotochimică.* Deci, corpurile transparente nu pot produce o reacţie fotochimică, fiindcă ele nu absorb nici o radiaţie. Clorofila, substanţa verde a plantelor, permite absorbţia de către plante a radiaţiilor roşii, care descompun bioxidul de carbon luat de plantă din aer şi astfel reacţia de descompunere a bioxidului de carbon devine o reacţie fotochimică.

Cu cît avem o radiaţie cu o lungime de undă mai mică, cu atît posibilitatea obţinerii unei reacţii fotochimice este mai mare. Radiaţiile cu lungimi de undă mari, în genere, nu produc reacţii fotochimice, ci pot numai să mărească viteza de reacţie. Astfel, radiaţiile ultraviolete care au lungime de undă mică, pot descompune apa sau acidul clorhidric în elemente şi pot transforma oxigenul în ozon.

În ceea ce priveşte felul în care acţionează radiaţiile atunci cînd măresc viteza de reacţie, se presupune că radiaţiile au o influenţă specială asupra anumitor specii de molecule, făcîndu-le să fie mai puţin stabile. Fenomenul acesta de micşorare a stabilităţii moleculelor poartă numele de *activare.*

Influenţa presiunii şi a electricităţii asupra vitezei de reacţie. Presiunea are influenţă asupra vitezei de reacţie, atunci cînd substanţele ce reacţionează sînt în stare gazoasă. Creşterea presiunii măreşte viteza de reacţie, iar în cazul substanţelor bune conducătoare de electricitate, electricitatea poate produce numeroase descompuneri şi sinteze chimice.

2. REACŢII REVERSIBILE ŞI IREVERSIBILE

După cum am văzut la disocierea termică a apei la diferite temperaturi, în intervalul de temperatură de la 1 300 la 3 500°, apa se descompune sau se reface, după cum ridicăm, sau coborîm temperatura.

Cînd ridicăm temperatura are loc reacția :

$$2\,H_2O = 2\,H_2 + O_2 - \text{căldură} \qquad (1)$$

Iar cînd coborîm temperatura :

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O + \text{căldură}. \qquad (2)$$

Trecerea de la reacția (1) la (2) sau invers nu se face brusc, ci în realitate cele două reacții se petrec simultan, la oricare din temperaturile cuprinse în acest interval.

Într-adevăr, am văzut că formarea apei are loc cu dezvoltare de căldură, iar descompunerea ei, cu absorbție de căldură ; așadar (în intervalul 1 300 — 3 500°) cînd ridicăm temperatura, va avea loc reacția (1), care este endotermă, iar coborînd temperatura are loc reacția (2), care este exotermă. Privind însă mai de aproape fenomenele, vom observa că în timp ce temperatura scade, favorizăm reacția (2) de refacere a apei ; prin însăși această refacere are loc o dezvoltare de căldură, ce tinde să ridice temperatura și să favorizeze reacția inversă (1) de descompunere ; dacă acum se va petrece această reacție (1), știm că ea cere o absorbție de căldură, ce va provoca scăderea temperaturii, înlesnind astfel din nou reacția (2) de formare a apei. Ne găsim într-un ciclu închis.

Din această cauză, la o temperatură dată, se stabilește între cele două reacții antagoniste un echilibru, consecința fiind că numărul moleculelor care se desfac în unitatea de timp este egal cu numărul celor ce se refac în unitatea de timp. La aceeași temperatură există deci un raport constant între numărul moleculelor de apă disociate și cel al moleculelor nedisociate. Reacțiile de felul acesteia, care pot avea loc în două sensuri contrare, se numesc *reacții reversibile.*

Reacțiile reversibile constituie — cu toate aparențele contrare — cazul general de reacție. Reacțiile caracterizate prin descompunerea substanței la ridicarea temperaturii și refacerea ei din componenți la scăderea temperaturii poartă numele, după cum am văzut, de disociere termică.

Reacțiile chimice pot fi analizate în două moduri diferite :

— studiind numai starea finală a procesului chimic, cînd avem de-a face cu o problemă de statică chimică ;

— urmărind mecanismul reacției, adică stările intermediare prin care trece sistemul nostru, în funcție de timp, cînd avem de-a face cu o problemă de cinetică chimică sau de dinamică chimică.

Multă vreme s-a crezut că în orice reacție chimică, reacția odată începută se continuă total, pînă ce produșii inițiali ce intră în reacție sînt transformați în produși finali ; astfel în cazul clorurii de bariu și acidului sulfuric, reacția are loc în totalitatea ei ; toată clorura de bariu și tot acidul sulfuric luînd parte la reacție și transformîndu-se complet în sulfat de bariu și acid clorhidric, după reacția :

$$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HCl$$

Aceasta înseamnă că dacă am luat în reacție cîte o moleculă-gram de $BaCl_2$ și H_2SO_4, după ce reacția a avut loc, la analiză să nu mai găsim

Scanned with OKEN Scanner

de loc produşii iniţiali $BaCl_2$ şi H_2SO_4, ci numai produşii finali $BaSO_4$ şi HCl. Într-adevăr, astfel se petrec lucrurile în cazul acestei reacţii.

Astfel de reacţii sînt reacţii complete sau totale. Ele au loc numai de la stînga la dreapta, de unde şi numele lor de reacţii *ireversibile*.

Şi în disocierea termică a substanţelor putem avea reacţii ireversibile, în anumite condiţii. Astfel, dacă încălzim carbonatul de calciu într-un vas deschis, constatăm cu timpul că tot carbonatul de calciu trece în oxid de calciu şi bioxid de carbon, care se degajează în atmosferă, după ecuaţia :

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$$

Descompunerea carbonatului de calciu va începe atunci cînd tensiunea de disociere va deveni egală cu presiunea atmosferică şi ea va continua pînă la transformarea completă a carbonatului de calciu în oxid de calciu, din cauză că vasul fiind deschis, bioxidul de carbon rezultat din reacţie se va răspîndi în atmosferă şi nu va putea deci mări presiunea astfel ca reacţia să aibă loc şi de la dreapta la stînga, ca atunci cînd reacţia are loc într-un vas închis.

Majoritatea reacţiilor chimice sînt însă reversibile ; aşa se întîmplă în cazul acidului iodhidric, al clorurii de amoniu, al pentaclorurii de fosfor, al carbonatului de calciu etc., cînd sînt încălzite în vase închise. Astfel, în cazul acidului iodhidric constatăm următoarele :

— încălzind acidul iodhidric într-un tub închis, la temperatura de 448°, constatăm că el se disociază 21% în hidrogen şi iod, iar restul de 79% acid iodhidric rămîne nedisociat ;

— încălzind într-un tub închis un amestec echimolecular de hidrogen şi iod, la aceeaşi temperatură de 448°, constatăm că se obţine 79% acid iodhidric, iar 21% hidrogen şi iod rămîn necombinaţi.

Constatăm deci că la temperatura de 448° se stabileşte în ambele cazuri acelaşi echilibru de 79 părţi acid iodhidric nedisociat şi 21 părţi amestec de hidrogen şi iod, fie că plecăm de la amestecul componenţilor — hidrogen şi iod — fie că plecăm de la acidul iodhidric. Acest echilibru depinde desigur de temperatură, ca şi în cazul disocierii termice a carbonatului de calciu. La o temperatură dată are loc în acelaşi timp atît combinarea hidrogenului cu iodul, cît şi descompunerea acidului iodhidric, din care cauză reacţia noastră nu poate fi completă, ea fiind reversibilă :

$$\underset{(21\%)}{H_2 + I_2} \rightleftharpoons \underset{(79\%)}{2\,HI}$$

Tot astfel şi disocierea termică a clorurii de amoniu şi cea a pentaclorurii de fosfor sînt fenomene reversibile :

$$NH_4Cl \rightleftharpoons NH_3 + HCl$$

$$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$$

Explicaţia este următoarea : moleculele gazelor găsindu-se în permanentă mişcare, la o anumită temperatură iuţeala de mişcare a mole-

culelor poate deveni atît de mare, încît acestea se desfac în atomi sau grupări de atomi, care continuă a se mişca cu iuţeli şi mai mari. Ciocnindu-se între ei, atomii pierd din energie, deci din iuţeală, şi se refac în molecule. Cînd numărul moleculelor ce se desfac în unitatea de timp este egal cu cel al moleculelor ce se refac în unitatea de timp se stabileşte echilibrul între iuţelile celor două reacţii inverse.

Reacţiile reversibile au loc nu numai în cazul încălzirii substanţelor în incinte închise, ci şi în cazul reacţiilor chimice ce au loc în mediul lichid, unde lichidul delimitează spaţiul în care are loc reacţia. Astfel, să studiem felul în care reacţionează acidul acetic cu alcoolul etilic, luînd cîte o moleculă-gram din fiecare din aceste substanţe :

$$\underset{\text{Acid acetic}}{CH_3-COOH} + \underset{\text{Alcool etilic}}{CH_3-CH_2OH} \rightleftharpoons \underset{\text{Acetat de etil}}{CH_3-COO-C_2H_5} + H_2O$$

În momentul în care turnăm alcool etilic peste acid acetic, constatăm la început formarea unei cantităţi foarte mici de acetat de etil, iar cu cu timpul constatăm că o cantitate din ce în ce mai mare de acid acetic a reacţionat cu alcoolul etilic. După 2 zile de contact al acidului acetic cu alcoolul etilic, constatăm că substanţele prezente sînt în cantitate de :

1/3 mol acid acetic + 1/3 mol alcool etilic = 2/3 mol acetat de etil + 2/3 mol apă,

adică 66,5% alcool etilic s-a combinat cu 66,5% acid acetic. Lăsînd sistemul în aceleaşi condiţii, mai mult de 2 zile, constatăm că numai 66,5% alcool etilic se combină cu 66,5% acid acetic.

Dacă luăm o moleculă-gram de acetat de etil şi adăugăm o moleculă gram de apă, are loc un fenomen analog : formarea de acid acetic şi alcool etilic, care după 2 zile de contact se găseşte în raport de 66,5% acid acetic şi alcool etilic, pentru 33,5% acetat de etil nedescompus. Avem deci şi în acest caz o reacţie reversibilă. Din cele expuse mai sus constatăm că reacţiile chimice reversibile nu sînt totale, nu toate cantităţile substanţelor iniţiale se transformă în produşi finali. În al doilea rînd, constatăm că după un anumit timp — indiferent dacă plecăm de la produşii iniţiali sau de la cei finali — avem o aceiaşi proporţie de produşi iniţiali şi finali. Aceasta demonstrează că în reacţiile chimice reversibile, după un timp se stabileşte un anumit raport între produşii ce intră şi cei ce ies din reacţie ; această reacţie are loc atît de la dreapta spre stînga, cît şi de la stînga spre dreapta. De asemenea, reacţiile chimice între diferitele substanţe nu se petrec la fel de repede. Astfel, reacţia dintre clorura de bariu şi acidul sulfuric se petrece aproape instantaneu, nici nu o putem urmări, în timp ce reacţia dintre alcoolul etilic şi acidul acetic se petrece — pînă atinge starea de echilibru — într-un timp lung (2 zile) ; o dată echilibrul stabilit, proporţiile produşilor iniţiali şi finali rămîn aceleaşi.

S-a convenit ca reacţiile reversibile să fie reprezentate în ecuaţii cu o săgeată dublă $\rightleftharpoons$ în locul semnului egal.

3. LEGEA ACȚIUNII MASELOR

Această lege a fost elaborată de G. G u l d b e r g și P. W a a g e. Ea se aplică tuturor reacțiilor reversibile și a fost enunțată în felul următor : *viteza cu care se produce o transformare chimică, la o temperatură dată, este proporțională cu produsul concentrațiilor substanțelor ce se transformă la acea temperatură.*

Să presupunem că două substanțe A și B reacționează reversibil între ele, spre a da naștere substanțelor A' și B' :

$$A + B \rightleftharpoons A' + B'$$

Să considerăm reacția de combinare a lui A cu B, deci reacția ce are loc de la stînga la dreapta :

$$A + B \longrightarrow A' + B'$$

Viteza de combinare a lui A cu B depinde de numărul de molecule A și de numărul de molecule B prezente și care se ciocnesc între ele ; ea este deci proporțională cu produsul concentrațiilor moleculare [1] ale substanțelor A și B.

Însemnînd cu C_A și C_B concentrațiile moleculare ale substanțelor A și B, cu k o constantă, denumită constanta de viteză [2] a reacției noastre și cu V viteza de combinare a lui A cu B, vom avea după G u l d b e r g și W a a g e :

$$V = k \cdot C_{A'} \cdot C_{B'}$$

Reacția noastră, fiind însă reversibilă, înseamnă că și substanța A' se poate combina cu B', spre a da produșii A și B, după ecuația :

$$A' + B' \longrightarrow A' + B'$$

Însemnînd cu V' vitezele de combinare ale lui A' și B', cu k' constanta de viteză a acestei reacții și cu C_A și C_B, concentrațiile moleculare, vom avea relația :

$$V' = k' \cdot C_{A'} \cdot C_{B'}$$

La început, cînd am pus substanța A peste substanța B, am avut concentrații mari în A și B (fiind multe molecule) și deci și viteza V de combinare a lui A cu B era mare. În acest timp V' era la început zero (cînd substanțele A' și B' nu se formaseră încă) și apoi foarte mică, viteza V' crescînd pe măsură ce se formau produșii A' și B', în care caz viteza V scădea (datorită dispariției în timp a substanțelor inițiale.

Scăderea lui V și creșterea lui V' cu timpul are loc pînă ce se stabilește echilibrul între produșii inițiali și cei finali. În acest caz, cele două viteze V și V' devin egale de unde și relația :

$$k C_A C_B = k' C_{A'} C_{B'} \quad \text{sau} \quad \frac{k}{k'} = \frac{C_{A'} C_{B'}}{C_A C_B} = K \qquad (1)$$

[1] Concentrația moleculară sau masa activă se exprimă în mol/litru și reprezintă numărul de molecule ce reacționează în unitatea de volum

[2] Constanta de viteză este viteza reacției atunci cînd $C_A = C_B = 1$

K poartă numele de *constanta de echilibru* și ea reprezintă deci raportul dintre produsul concentrațiilor moleculare ale substanțelor finale produsul concentrațiilor substanțelor inițiale.

Atît constantele de viteză k și k' cît și constanta de echilibru K variază cu temperatura și cu presiunea. Relația (1) se mai poate scrie astfel :

$$K = \frac{[A'] \cdot [B']}{[A] \cdot [B]},$$

și ea este *ecuația fundamentală a staticii chimice.*

Dacă însă ne găsim înainte de starea de echilibru, noi putem afla viteza unei reacții chimice la un moment dat, scăzînd din V pe V' :

$$V = V - V' = kC_A^{\cdot} C_B - k' C_{A'} C_{B'}$$

Aceasta reprezintă *ecuația fundamentală a cineticii sau dinamicii chimice.*

Să vedem care este constanta de echilibru a unui proces chimic, în cazul în care mai multe molecule dintr-o substanță de același fel reacționează cu o moleculă de altă specie, ca de exemplu :

$$2A + B \rightleftarrows A' + 2B'$$

Va trebui să ținem seamă că în reacția de la stînga la dreapta se vor ciocni două molecule din corpul A cu o moleculă din corpul B, spre a da $A' + 2B'$ și deci viteza reacției directe va fi :

$$V = kC_A C_A C_B = kC^2{}_A C_B,$$

iar a vitezei inverse (de la dreapta la stînga) va fi :

$$V' = k' C_{A'} C_{B'} C_{B'} = k' C_{A'} C_{B'}^2$$

La echilibru, vom avea

$$V = V'$$

deci

$$kC_A^2 \cdot C_B = k' C_{A'} C_{B'}^2$$

de unde

$$\frac{k}{k'} = \frac{C_{A'} C_{B'}^2}{C_A^2 \cdot C_B} = K \text{ sau } K = \frac{[A'] \cdot [B']^2}{[A]^2 \cdot [B]} \qquad (2)$$

Deci în relația ce ne dă constanta de echilibru, concentrațiile vor fi scrise totdeauna la o putere egală cu numărul de molecule ce intră în reacția chimică. Dacă vom considera un caz general, vom putea nota o reacție chimică astfel :

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 \ldots \rightleftarrows n_1' A_1' + n_2' A_2' \ldots$$

iar constanta de echilibru, raţionînd ca mai sus, va avea valoarea :

$$K = \frac{C_{A'_1}^{n'_1} \cdot C_{A'_2}^{n'_2} \cdots}{C_{A_1}^{n_1} \cdot C_{A_2}^{n_2} \cdots} \text{ sau } K = \frac{[A'_1]^{n'_1} \cdot [A'_2]^{n'_2}}{[A_1]^{n_1} [A_2]^{n_2}} \qquad (3)$$

în care A'_1, A'_2, A_1, A_2 ..... reprezintă concentraţiile moleculare de echilibru ale substanţelor ce reacţionează.

4. DEPLASAREA ECHILIBRULUI CHIMIC

Foarte puţine reacţii chimice sînt ireversibile. Atît reacţiile ce se petrec între gaze, cît şi cele ce au loc între lichide sau soluţii sînt în general reversibile şi reprezintă deci fenomene de echilibru. Din legea echilibrului chimic, dată mai sus, rezultă că în condiţiile de presiune şi temperatură date, un echilibru chimic se poate deplasa atunci cînd se schimbă concentraţia unuia dintre componenţii sistemului în echilibru. Această deplasare se face de la sine, în cazurile cînd reacţiile au loc în mediul lichid, şi cînd unul dintre produsele reacţiei :

— este insolubil şi se separă (precipită) ;
— este gazos şi se dezvoltă ;
— este reţinut (absorbit de un agent oarecare).

a) *Deplasarea echilibrului prin formarea unui precipitat*

Sărurile solubile de bariu — cum este clorura de bariu $BaCl_2$ — tratate cu soluţie de acid sulfuric sau cu sulfaţi solubili — ca sulfatul de sodiu Na_2SO_4 — dau naştere sulfatului de bariu $BaSO_4$, o substanţă extrem de puţin solubilă şi care din această cauză iese din soluţie, precipitîndu-se în stare solidă. Echilibrul componenţilor sistemului fiind stricat, se formează o nouă cantitate de sulfat de bariu, care precipită la rîndul ei, pînă cînd tot bariul din soluţie sau tot acidul sulfuric s-a transformat în sulfat de bariu, reacţia devenind practic totală :

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 \longrightarrow 2\ NaCl + \mathbf{BaSO_4}$$

Sărurile solubile de calciu — cum este clorura de calciu sau chiar sulfatul de calciu — reacţionează cu soluţiile carbonaţilor alcalini sau de amoniu, spre a da naştere carbonatului de calciu, substanţă puţin solubilă. Ca şi în cazul precedent, se formează un precipitat, echilibrul se deplasează, pînă cînd reacţia este practic totală[1] :

$$CaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 \longrightarrow 2NH_4Cl + \mathbf{CaCO_3}$$
$$CaCl_2 + K_2CO_3 \longrightarrow 2KCl + \mathbf{CaCO_3}$$
$$CaSO_4 + (NH_4)_2CO_3 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4 + \mathbf{CaCO_3}$$
$$CaSO_4 + K_2CO_3 \longrightarrow K_2SO_4 + \mathbf{CaCO_3}$$

[1] Zicem practic totală pentru că totuşi o mică solubilitate o are şi carbonatul de calciu, care provoacă în foarte mică măsură şi reacţia inversă.

Scanned with OKEN Scanner

b) *Deplasarea echilibrului prin dezvoltarea unui gaz.* Acidul clorhidric este un acid mai tare decît acidul sulfuric. Cu toate acestea, clorura de sodiu, tratată cu acid sulfuric concentrat, se transformă în sulfat de sodiu, eliberînd acid clorhidric. Reacția se explică astfel : o cantitatea mică de clorură de sodiu, ce se dizolvă în acid sulfuric concentrat, intră cu aceasta într-o reacție de echilibru, în virtutea căreia se formează puțin sulfat acid de sodiu și acid clorhidric. Acesta din urmă fiind gazos și foarte puțin solubil în acidul sulfuric concentrat se dezvoltă :

$$NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + HCl$$

Echilibrul fiind deplasat, se dizolvă o nouă cantitate de clorură de sodiu, care se transformă în sulfat acid de sodiu, pînă cînd reacția devine practic totală.

Tot astfel este totală și reacția :

$$H_2SO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2SO_4 + (H_2O + CO_2)$$

c) *Deplasarea echilibrului prin absorbția unuia dintre produsele de reacție.* Amestecînd soluția de carbonat de sodiu cu una de sulfat de amoniu, în cantități echimoleculare, aceste două substanțe reacționează, spre a da naștere carbonatului de amoniu și sulfatului de sodiu, care, fiind și ei solubili, intră în echilibru cu substanțele ce le-au dat naștere :

$$Na_2CO_3 + (NH_4)_2SO_4 \rightleftharpoons (NH_4)_2CO_3 + Na_2SO_4$$

Dacă însă introducem în acest amestec o cantitate mai mare dintr-un corp poros[1], agităm bine totul într-un balon și după cîtva timp cînd filtrăm sau decantăm lichidul, vom constata că în soluție se găsește aproape numai sulfat de sodiu ; corpul poros absorbind carbonatul de amoniu, a deplasat echilibrul de la stînga spre dreapta, pînă cînd reacția a devenit practic totală în acest sens :

$$Na_2CO_3 + (NH_4)_2SO_4 \xrightarrow[\text{poros}]{\text{corp}} (NH_4)_2CO_3 + Na_2SO_4$$

Această proprietate de reținere de către corpurile poroase se manifestă îndeosebi față de amoniu și potasiu, cînd aceștia se găsesc sub formă de carbonați, precum și față de amoniacul liber, fapt care are o deosebită importanță în studiul proprietăților solului arabil.

O reacție analogă celei de mai sus are loc deci și în cazul cînd sulfatul de amoniu (sau o altă sare de amoniu) este înlocuit cu sulfatul de potasiu (sau o altă sare de potasiu) :

$$Na_2CO_3 + K_2SO_4 \xrightarrow[\text{poros}]{\text{corp}} K_2CO_3 + Na_2SO_4$$

[1] Ca argila, cărbunele de lemn, negrul animal, solul arabil, în prealabil tratați cu HCl și apoi spălați și uscați, pentru a elimina în acest fel sărurile de calciu cînd acestea există.

Ca și carbonatul de sodiu se comportă (față de sărurile de amoniu și de potasiu) și carbonatul de calciu, care — deși greu solubil — este totuși solubil în apă :

$$CaCO_3 + 2\,NH_4Cl \xrightarrow[\text{poros}]{\text{corp}} CaCl_2 + (NH_4)_2CO_3$$

$$CaCO_3 + 2\,KCl \xrightarrow[\text{poros}]{\text{corp}} CaCl_2 + K_2CO_3$$

$$CaCO_3 + (NH_4)_2SO_4 \xrightarrow[\text{poros}]{\text{corp}} CaSO_4 + (NH_4)_2CO_3$$

$$CaCO_3 + K_2SO_4 \xrightarrow[\text{poros}]{\text{corp}} CaSO_4 + K_2CO_3$$

Aceste ultime patru reacții nu sînt însă decît inversul reacțiilor văzute la punctul *a* de mai sus (deplasarea echilibrului prin formarea unui precipitat), ceea ce pare paradoxal. Experiența arată însă că prin simplă fierbere timp de cîteva ore a unei soluții de clorură sau de sulfat de potasiu, în care am introdus pulbere de carbonat de calciu, se formează cu vremea puțin carbonat de potasiu, ce transmite lichidului reacția alcalină. Prin urmare, o cantitate mică de carbonat alcalin se găsește totdeauna în soluție, formată pe seama carbonatului de calciu dizolvat, care este foarte puțin solubil și totuși solubil. Reacțiile de mai sus trebuie exprimate deci ca fenomene de echilibru :

$$CaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 \rightleftharpoons 2\,NH_4Cl + CaCO_3$$

$$CaCl_2 + K_2CO_3 \rightleftharpoons 2\,KCl + CaCO_3$$

$$CaSO_4 + (NH_4)_2CO_3 \rightleftharpoons (NH_4)_2SO_4 + CaCO_3$$

$$CaSO_4 + K_2CO_3 \rightleftharpoons K_2SO_4 + CaCO_3$$

În mod normal, aceste reacții tind a deveni totale, petrecîndu-se în cea mai mare parte de la stînga la dreapta, cum s-a văzut la punctul *a* de mai sus. În prezența unei corp poros însă, care adsoarbe carbonații alcalini solubili și îi reține cu putere, echilibrul sistemului se deplasează de la dreapta spre stînga, reacția tinzînd a deveni totală în această direcție inversă, dacă cantitatea corpului poros prezent este suficientă ca să adsoarbă totalitatea carbonatului alcalin ce se formează, în măsura dispariției, sale prin adsorbție.

Avem în aceste ultime cazuri exemple de reacții chimice numite de „masă", reacții ce se petrec cu o viteză mică de reacție.

Fenomene de felul acestora se petrec cu substanțele din solul arabil. Într-adevăr, solul arabil conține — alături de nisip, argilă, humus — și calcar ($CaCO_3$). Cînd dăm solului arabil săruri de amoniu sau de potasiu sub formă de îngrășăminte, au loc între aceste săruri și calcar fenomene de reacție, care duc la formarea carbonatului de amoniu sau de potasiu :

$$CaCO_3 + 2NH_4Cl \longrightarrow (NH_4)_2CO_3 + CaCl_2$$

$$CaCO_3 + 2\,KCl \longrightarrow K_2CO_3 + CaCl_2$$

Scanned with OKEN Scanner

Dezvoltarea fenomenelor de reacție în direcția formării carbonatului de amoniu sau de potasiu devine posibilă datorită componenților poroși ai solului (argila și humusul), care manifestă intense proprietăți de reținere, mai ales față de carbonatul de amoniu și de potasiu.

Am văzut deci că prin plecarea din sistem a unuia dintre produșii ce condiționează echilibrul, la o temperatură dată, avem o deplasare a echilibrului, reacția din reversibilă transformîndu-se într-o reacție totală, ireversibilă.

Deplasarea echilibrului poate avea loc și în cazul în care introducem în vasul de reacție unul dintre produșii ce condiționează echilibrul. Să luăm cazul disocierii clorurii de amoniu în amoniac și acid clorhidric:

$$NH_4Cl \rightleftarrows NH_3 + HCl,$$

Constanta de echilibru a acestei reacții este:

$$K = \frac{[NH_3] \cdot [HCl]}{[NH_4Cl]}$$

K are o valoare constantă dacă presiunea și temperatura rămîn aceleași. Să introducem însă dinafară, în vasul de reacție, unul dintre produșii rezultați prin disociere, de exemplu, amoniac. În acest caz, numărătorul se mărește și ar însemna că valoarea lui K să crească. Dar K păstrează aceeași valoare la aceeași presiune și temperatură. Pentru ca să avem o valoare constantă pentru K, va trebui să se mărească și numitorul. Acest lucru nu este posibil însă decît dacă amoniacul adăugat de noi dinafară în vas se va uni cu acidul clorhidric, spre a da molecule nedisociate de clorură de amoniu, pînă ce constanta K își reia valoarea ei dinainte. Deci constatăm că prin introducerea în sistem a unuia din produșii obținuți prin disociere, deplasăm echilibrul de la dreapta la stînga și deci în cazul fenomenelor de disociere, retrogradăm disocierea.

5. INFLUENȚA PRESIUNII ȘI TEMPERATURII ASUPRA ECHILIBRULUI CHIMIC

Le Chatelier (1884) și concomitent I. Braun (1887) au studiat modul în care temperatura și presiunea fac să varieze echilibrul chimic, stabilind așa-numitul *principiu al deplasării echilibrului* sau *principiul echilibrului mobil*, denumit și *principiul Le Chatelier-Braun*.

Acest principiu poate fi enunțat astfel: „*cînd unul din factorii ce determină echilibrul unui sistem variază, sistemul se modifică pentru a se opune variației factorilor, anulînd parțial această variație*".

Prin ridicarea temperaturii unui sistem în echilibru, se favorizează reacția care are loc cu absorbția de căldură, iar prin coborîrea temperaturii se favorizează reacția ce are loc cu degajare de căldură. Astfel, disocierea termică a acidului iodhidric este o reacție endotermă (absorbție de căldură):

$$2\,HI \rightleftarrows H_2 + I_2 - Q \text{ calorii}$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru o anumită temperatură se stabileşte un anumit echilibru între moleculele de acid iodhidric nedisociate şi cele disociate în hidrogen şi iod; dacă vom ridica temperatura, alte molecule de acid iodhidric se vor disocia în hidrogen şi iod, împiedicîndu-se în acest fel creşterea temperaturii. Deci, echilibrul se va deplasa de la stînga la dreapta. Răcind sistemul, se va favoriza reacţia de la dreapta la stînga, deci reacţia de formare a acidului iodhidric din hidrogen şi iod, aceasta datorită faptului că reacţia de formare a acidului iodhidric este o reacţie exotermă (cu dezvoltare de căldură).

Acest fapt îşi găseşte aplicare nu numai în cazul reacţiilor chimice, ci şi în cazul dizolvării substanţelor. Dacă avem o substanţă care la dizolvare absoarbe căldură (cum este cazul azotatului de potasiu), ridicarea temperaturii va favoriza dizolvarea, iar dacă dizolvarea se face cu dezvoltare de căldură, o ridicare a temperaturii va produce o micşorare a solubilităţii substanţei; în cazul soluţiilor saturate, o anumită cantitate de substanţă dizolvată va ieşi din soluţie.

În concluzie, *toate reacţiile endoterme sînt favorizate de o ridicare de temperatură, iar cele exoterme, de o scădere a temperaturii.*

În ceea ce priveşte influenţa presiunii, creşterea ei favorizează reacţiile chimice ce au loc cu micşorare de volum, iar reacţiile ce se produc cu mărire de volum sînt defavorizate de creşterea presiunii. Dacă într-o reacţie chimică volumul substanţelor finale este acelaşi cu volumul produşilor iniţiali, creşterea presiunii nu influenţează echilibrul chimic. Să luăm cîteva exemple: formarea amoniacului din azot şi hidrogen are loc după reacţia:

$$N_2 + 3\,H_2 \rightleftharpoons 2\,NH_3$$

Deci, din patru volume (unul de azot şi trei de hidrogen) se formează două volume de amoniac.

La ridicarea presiunii se va favoriza reacţia de la stînga la dreapta, deci reacţia de formare a amoniacului; pentru ca să scadă presiunea exercitată asupra lui, sistemul îşi micşorează volumul şi deci presiunea exercitată va scădea.

Un alt exemplu este reacţia de transformare a ozonului în oxigen, în care caz din două volume de ozon, iau naştere trei volume de oxigen:

$$2\,O_3 \rightleftharpoons 3\,O_2$$

Reacţia de desfacere a ozonului în oxigen are loc cu o mărire de volum în care caz mărirea presiunii nu va favoriza formarea oxigenului, ci a ozonului, deci echilibrul va fi deplasat de la dreapta la stînga.

În al treilea exemplu vom arăta o reacţie în care volumele produşilor iniţiali sînt aceleaşi cu volumul produsului final, ca de exemplu formarea acidului iodhidric din hidrogen şi iod:

$$H_2 + I_2 = 2HI$$

Din două volume, unul de hidrogen şi unul de iod rezultă două volume de acid iodhidric şi deci volumele totale ale produşilor iniţiali

și finali rămîn aceleași. În acest caz, o creștere a presiunii nu va influența echilibrul chimic și deci mărind presiunea nu vom favoriza nici formarea acidului iodhidric și nici disocierea lui.

Principiul deplasării echilibrului este foarte important pentru practică, căci el ne va spune totdeauna dacă ridicarea temperaturii sau a presiunii va favoriza formarea unui produs oarecare, sau dacă pentru a obține produsul respectiv nu este nevoie de a scădea temperatura sau presiunea.

6. CATALIZA

Dacă punem la un loc hidrogen și oxigen, oricît de mult le-am menține la temperatura camerei, aceste două gaze nu vor reacționa între ele. Dacă însă vom trece acest amestec peste un burete de platină, la temperatura camerei constatăm că hidrogenul se combină cu oxigenul, dînd naștere apei, iar platina rămîne netransformată.

Substanțe ca buretele de platină, ce pot face ca anumite reacții să poată avea loc sau să se producă la temperaturi mai joase, poartă numele de *catalizatori*, iar fenomenul se numește *cataliză*.

Să luăm și un alt exemplu: cloratul de potasiu este o substanță ce are proprietatea de a se descompune la cald în clorură de potasiu și oxigen, conform reacției:

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$$

Reacția de descompunere de mai sus a cloratului de potasiu are loc la o temperatură foarte ridicată și cu o viteză de reacție foarte mică. Dacă însă adăugăm în cloratul de potasiu abia topit o cantitate mică de bioxid de mangan MnO_2, de oxid cromic Cr_2O_3 sau de oxid cupric CuO, dezvoltarea oxigenului are loc imediat, deci la o temperatură mai joasă, cauza fenomenului explicîndu-se în felul următor. Bioxidul de mangan se descompune în oxigen și oxid salin de mangan Mn_3O_4, iar acesta din urmă regenerează bioxidul de mangan pe seama oxigenului cloratului de potasiu, astfel încît la sfîrșitul reacției bioxidul de mangan se regăsește necombinat, el luînd parte la reacție numai în mod trecător, adică:

$$3\ MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2$$
$$3\ Mn_3O_4 + 2\ KClO_3 = 9\ MnO_2 + 2KCl$$

Ce se întîmplă în acest caz? Catalizatorul a mărit viteza de combinare a hidrogenului cu oxigenul, el neluînd parte la reacție. Catalizatorul nu poate produce o reacție chimică între două corpuri ce nu au afinitate chimică între ele, dar el poate accelera mersul unei reacții sau poate provoca o reacție la o temperatură care ar putea avea loc chiar fără el, dar într-un timp mult mai lung (hidrogenul și oxigenul se pot uni și la temperatura camerei, dar viteza de reacție este atît de mică, încît reacția are loc în foarte mulți ani). Sub acțiunea catalizatorilor viteza unei reacții poate fi mărită de milioane de ori.

Se obișnuiește a se denumi *cataliză pozitivă* fenomenul în care viteza de reacție a crescut. Sînt însă și unii catalizatori care pot micșora viteza unei reacții chimice. În acest caz spunem că avem de-a face cu o *cataliză negativă*. Astfel, la descompunerea apei oxigenate după reacția :

$$2\,H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2,$$

dacă se adaugă iod, acesta are o acțiune întîrziată, el micșorînd viteza de descompunere a apei oxigenate. Substanțele care întîrzie o reacție chimică sînt definite drept *catalizatori negativi* sau *inhibitori*.

De asemenea, cataliza poate fi *omogenă* sau *eterogenă*; spunem că o cataliză este omogenă atunci cînd starea de agregare a catalizatorului este aceeași cu a produșilor ce reacționează și eterogenă atunci cînd catalizatorul formează o fază diferită, față de faza substanțelor ce intră în reacție. Exemplu de cataliză omogenă este reacția dintre oxidul de carbon și oxigenul. Un amestec din aceste două substanțe, dacă este perfect uscat, nu se aprinde. Dacă sînt prezenți vapori de apă, amestecul de oxid de carbon și oxigen se aprinde, dînd naștere bioxidului de carbon. În acest caz, urmele de vapori de apă joacă un rol catalitic, apa rămînînd netransformată la sfîrșitul reacției :

$$CO + H_2O = CO_2 + 2H$$
$$4H + O_2 = 2H_2O$$

În toate procesele catalizei eterogene, reacția decurge la suprafața catalizatorului, din care cauză atît suprafața catalizatorului cît și structura și compoziția sa joacă un rol important.

Pe lîngă cataliză pozitivă sau negativă, omogenă sau eterogenă, mai există și fenomene de *autocataliză*. Sînt cazuri cînd însăși una din substanțele ce intră în reacție poate să exercite o acțiune catalitică asupra reacției, iar în alte cazuri, unul dintre produșii ieșiți din reacție poate să aibă o acțiune catalitică. În aceste cazuri spunem că avem o autocataliză. Acesta este cazul hidrolizei esterilor; esterii sînt substanțe care prin încălzire cu apă au proprietatea de a se descompune într-o reacție de dublă substituție, numită *hidroliză*. În urma descompunerii chimice (hidroliza) apar două substanțe și anume un alcool și un acid organic. Acidul organic format suferă în soluție un fenomen de disociere, punînd în libertate ioni de hidrogen. Acești ioni de hidrogen, formați în urma hidrolizei au o acțiune catalitică, grăbind procesul de hidroliză.

Catalizatorii sînt de trei tipuri : fizici, chimici și biochimici

a) *Catalizatorii fizici* sînt acele substanțe care pentru a putea acționa trebuie să fie fin dispersate, adică substanțe care să ofere o mare suprafață de contact. Catalizatorii fizici acționează prin suprafață și ei sînt : negrul animal, cărbunele de lemn etc.

b) *Catalizatorii chimici* sînt acele substanțe care intervin chimic în procesul catalizei. Acești catalizatori sînt foarte numeroși și ei pot cataliza foarte multe produse chimice. Dintre cei mai importanți avem :

— ionii de hidrogen, care pot cataliza reacțiile de hidroliză, esterificare, eterificare etc.;

— ionii de oxidril, care pot cataliza reacțiile de saponificare;

— sărurile de mangan, ceriu, bicromații, wolframații, molibdații etc. care pot cataliza reacțiile de oxidare etc.;

— metalele fin divizate (Ni, Pt, Pd, Ce etc.), care pot mări viteza de reacție în cazul reacțiilor de hidrogenare etc.;

— oxizii anhidri de aluminiu, thoriu, zircon, titan, vanadiu, wolfram etc., ce pot accelera reacțiile de deshidratare, esterificare etc. a produșilor ce intră în reacție.

c) *Catalizatorii biochimici* iau naștere în organismele vii sau în produsele obținute de la organismele vii. Acești catalizatori se numesc *enzime*, *diastaze* sau *fermenți solubili*. Catalizatorii biochimici pot produce hidrolizări, oxidări, reduceri, sinteze, desfaceri de molecule etc., ei acționînd numai între anumite concentrații și la anumite temperaturi.

Capacitatea catalitică a unei substanțe variază cu modul în care ea a fost obținută. Astfel, cu cît suprafața unui catalizator este mai neomogenă, cu atît el va cataliza mai bine o reacție. O aceeași substanță ca de exemplu trioxidul de aluminiu poate juca un rol catalitic în reacția de obținere a etilenei prin deshidrogenarea alcoolului etilic, cînd catalizatorul este preparat într-un anumit mod; în alte condiții însă de preparare, rolul lui catalitic poate fi nul sau foarte redus.

În genere se cere ca suprafața catalizatorilor să aibă o structură poroasă sau ei să fie foarte fin dispersați. Dispersiunea fină a catalizatorilor se realizează prin punerea lor pe suporturi cu o structură poroasă cum este cazul suportului de azbest.

Catalizatorii nu trebuie să fie substanțe cristaline bine formate. La prepararea catalizatorilor se adaugă chiar unele substanțe, denumite *promotori*, care au drept scop de a împiedica formarea la suprafața catalizatorilor a suprafețelor lucii.

Catalizatorii au o acțiune specifică. Într-adevăr, alcoolul etilic este o substanță care se poate transforma printr-o reacție catalitică fie în etilenă, fie în eter etilic, fie în aldehidă acetică, după natura catalizatorului folosit. Astfel, alcoolul etilic se transformă în etilenă, dacă încălzirea acestuia se face în prezența trioxidului de aluminiu drept catalizator; dacă încălzirea are loc însă în prezența acidului fosforic, ia naștere eterul etilic, iar dacă vaporii de alcool etilic sînt trecuți peste metale încălzite —cum ar fi cuprul— ei dau naștere prin deshidrogenare aldehidei acetice. Din cele de mai sus rezultă că transformarea uneia și aceleiași substanțe poate avea loc, în aceleași condiții, în mod diferit, după natura catalizatorului folosit; catalizatorii au prin urmare o acțiune specifică.

După ce catalizatorii au funcționat un timp oarecare ei încep să-și piardă rolul lor catalitic. Se spune că au îmbătrînit.

d) *Îmbătrînirea catalizatorilor* se datorește în primul rînd faptului că ei fiind supuși la temperaturi ridicate, suprafața lor se schimbă, catalizatorul putînd căpăta un aspect lucios.

De asemenea, unele substanțe, adăugate în cantități infinit de mici, pot reduce complet sau parțial acțiunea catalitică a unui catalizator.

Scanned with OKEN Scanner

Astfel de substanțe se numesc *toxine catalitice* și fenomenul poartă numele de *otrăvirea catalizatorului*. Astfel, azbestul platinat este un catalizator care ajută ca bioxidul de sulf să se combine cu oxigenul, dînd naștere trioxidului de sulf :

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$$

Dacă substanța din care obținem bioxidul de sulf conține urme de arsen sau de compuși de ai acestuia, azbestul platinat este otrăvit, pierzîndu-și rolul său catalitic. Otrăvirea catalizatorului este un fenomen reversibil ; îndepărtînd toxina catalitică de pe suprafața catalizatorului, acesta poate avea din nou o acțiune catalitică.

Scăderea activității unui catalizator, în urma otrăvirii sale, se datorește faptului că substanța toxică este mai bine reținută pe suprafața catalizatorului decît produșii ce intră în reacție. Cantitatea de toxină catalitică ce poate anula rolul catalitic al unui catalizator este atît de mică, încît cu ea nu s-ar putea acoperi întreaga suprafață a catalizatorului, chiar în cazul cînd grosimea stratului toxinei ar fi monoatomic sau monomolecular. Aceasta a făcut să se tragă concluzia că nu toată suprafața catalizatorului are rol catalitic și că numai în unele puncte de pe suprafața catalizatorului — puncte denumite *centre active* — are loc fenomenul de cataliză.

Mecanismele acțiunii catalitice sînt numeroase și ele nu pot, pînă în prezent, să explice toate fenomenele de cataliză. Dintre acestea, cele mai importante sînt : teoria fizică, teoria chimică — numită și teoria formării produșilor intermediari.

e) *Reacții înlănțuite.* Am văzut rolul pe care-l joacă catalizatorii și anume acela de a accelera reacțiile chimice, ei neluînd parte la reacție.

Catalizatorul poate juca și un alt rol și anume de a porni, deci de a declanșa o reacție chimică ; reacția o dată începută putîndu-se continua de la sine. Astfel de reacții poartă numele de reacții înlănțuite.

Vom lua ca exemplu reacția dintre clor și hidrogen. Această reacție la temperatura camerei și la întuneric, are loc cu o viteză foarte mică și deci într-un timp foarte lung. Este suficient însă să existe în vasul de reacție numai urme de vapori de sodiu, pentru ca reacția să aibă loc — în aceleași condiții de lucru — cu o viteză extraordinar de mare.

Fenomenul a fost explicat astfel : în lipsa vaporilor de sodiu avem molecule de clor și molecule de hidrogen, care la întuneric nu reacționează între ele, avînd o energie mică de combinare ele fiind în stare moleculară. Cînd însă introducem urme de vapori de sodiu, aceștia intră în reacție cu cîteva molecule de clor, astfel :

$$Na + Cl_2 = NaCl + Cl$$

În felul acesta obținem cîțiva atomi de clor, care au o energie mai mare de combinare cu hidrogenul și deci va avea loc reacția :

$$Cl + H_2 = HCl + H$$

Se obțin astfel cîțiva atomi de hidrogen cu o energie mare de combinare, ce vor putea cu ușurință reacționa cu alte molecule de clor:

$$H + Cl_2 = HCl + Cl$$

și așa mai departe pînă ce toate moleculele de hidrogen vor reacționa cu toate moleculele de clor, dacă ele se află în proporții echimoleculare. Ansamblul acestor reacții înlănțuite se poate exprima în felul următor:

$$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$$
$$H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$$
$$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H \text{ etc.}$$

Deci, prin deplasarea reacției, moleculele de clor și hidrogen au fost activate, prin transformarea lor succesivă în atomi.

CAPITOLUL VIII

DISOCIEREA ELECTROLITICĂ

1. ANOMALII OSMOTICE, CRIOSCOPICE ŞI EBULIOSCOPICE DATE DE UNELE SUBSTANŢE ÎN SOLUŢIE

a) *Asociaţii moleculare.* Determinînd pe cale ebulioscopică sau crioscopică greutatea moleculară a unor substanţe, se poate întîmpla, în unele cazuri, ca valorile găsite să fie mult superioare acelora corespunzătoare realităţii. Cauza acestui fenomen este faptul că acele substanţe formează în soluţie aşa-numitele asociaţii moleculare, adică uniri labile de molecule. Fiecare asociaţie moleculară se comportă ca o moleculă simplă şi în consecinţă coborîrea crioscopică sau tensiunea vaporilor nu este influenţată de numărul propriu-zis al moleculelor ci de acela al grupelor de molecule. Existenţa acestor asociaţii de molecule a fost confirmată experimental, prin faptul că s-au găsit pentru una şi aceeaşi substanţă, dizolvată în solvenţi diferiţi, presiuni osmotice, diferite, dar care toate au arătat valori mai mari decît cele calculate. Tot din aceste experienţe rezultă că mărimea unei asociaţii moleculare poate varia cu natura dizolvantului.

b) *Disocieri moleculare. Ioni, cationi şi anioni, Natura ionilor. Modul cum iau naştere ionii.* O categorie aparte de substanţe, a căror proprietate fundamentală comună este de a conduce electricitate cînd sînt dizolvate — electroliţii — prezintă anomalii osmotice şi crioscopice. Astfel, determinările de greutăţi moleculare ale acestor substanţe, în soluţie apoasă, duc totdeauna la rezultate mai mici decît acelea prevăzute prin calcul : o soluţie apoasă de clorură de sodiu 1% prezintă de exemplu o coborîre crioscopică (δ) de două ori mai mare decît aceea la care ne-am aştepta. Ştim însă că coborîrea crioscopică (δ) este proporţională cu concentraţia soluţiei, care la rîndul ei este proporţională cu presiunea osmotică, iar aceasta din urmă depinde de numărul moleculelor din unitatea de volum. Ar urma de aici să admitem că în soluţia de clorură de sodiu există un număr de molecule dublu faţă de acela la care ne-am aşteptat.

La început s-a încercat explicarea acestei anomalii, admiţîndu-se, de exemplu, că clorura de sodiu, solidă, ar avea formula Na_2Cl_2 şi că prin dizolvare, o moleculă de Na_2Cl_2 ar da naştere la două molecule

simple de NaCl. Această explicație este însă falsă, pentru că în cazul clorurii de bariu $BaCl_2$, al fericianurii de potasiu $K_3[Fe(CN)_6]$, al ferocianurii de potasiu $K_4[Fe(CN)_6]$, se constată că coborîrea crioscopică este de trei, patru și cinci ori mai mare decît aceea calculată, ceea ce ne-ar face să admitem în consecință, pentru aceste substanțe, existența moleculelor $(BaCl_2)_3$, $[K_3Fe(CN)_6]_4$, $[K_4Fe(CN)_6]_5$, ceea ce însă nu este posibil.

Explicarea cea mai bună a anomaliilor de mai sus a fost dată de S. Arrhenius, în anul 1887, care a admis că în soluția apoasă are loc următoarea disociere:

$$NaCl \rightleftarrows Na + Cl$$
$$BaCl_2 \rightleftarrows Ba + Cl + Cl$$
$$K_4[Fe(CN)_6] \rightleftarrows [Fe(CN)_6] + K + K + K + K$$

Dovada disocierii prin dizolvare o găsim în următoarele date experimentale: dacă se determină greutatea moleculară a acidului clorhidric gazos, prin măsurarea densității sale, se găsește valoarea 36,5; valoarea greutății moleculare determinate într-o soluție diluată de acid clorhidric este numai 18,25; această din urmă valoare reprezintă tocmai media aritmetică a greutății atomice a hidrogenului și clorului, adică a componenților disociați:

$$HCl \xrightarrow{\text{în soluție diluată}} H + Cl$$

$$36{,}5 \qquad \frac{1+35{,}5}{2} = 18{,}25.$$

Disocierea în soluție prezintă deci analogii cu disocierea termică a apei, a clorurii de amoniu etc.

Analogia este numai parțială, disocierea substanțelor în soluție prezentînd un caracter deosebit. Astfel, de exemplu, nici apa pură și nici clorura de sodiu solidă nu conduc curentul electric, pe cînd o soluție de clorură de sodiu îl conduce. O transformare are prin urmare loc prin dizolvare; la fel se întîmplă în genere cu acizii, bazele și sărurile.

Arrhenius a arătat că această transformare constă în desfacerea în soluție a moleculelor acestor substanțe în atomi sau grupări de atomi (radicali) încărcați cu electricitate. Într-adevăr, în soluția de clorură de sodiu nu avem atomi de clor și de sodiu liberi, ci ei se găsesc într-o stare particulară și anume încărcați cu electricitate: atomii de sodiu sînt încărcați cu electricitate pozitivă (Na^+), iar cei de clor cu electricitate negativă (Cl^-). Cum însă numărul atomilor de sodiu este egal cu acela al atomilor de clor, soluția apare neutră din punct de vedere electric:

$$NaCl \rightleftarrows Na^+ + Cl^-$$

În mod asemănător se disociază și alte săruri, precum și acizii și bazele, adică substanțele denumite electroliți, ale căror soluții conduc curentul electric și se pot electroliza. Disocierea electrolitică reprezintă

fenomenul desfacerii substanței în momentul dizolvării acestora într-un dizolvant, fără ajutorul curentului electric. Curentul electric poate dirija particulele desfăcute către cei doi poli, aceasta fiind o proprietate a electroliților.

Trecerea curentului electric și electroliza se explică prin migrarea atomilor încărcați cu electricitate pozitivă spre catod și a celor încărcați cu electricitate negativă spre anod. Curentul electric nu desface substanța compusă, ci separă numai particulele disociate în soluție. Desfacerea moleculelor din soluție în atomi sau grupări de atomi încărcați cu electricitate a fost numită *disociere electrolitică* sau *ionică*.

Natura ionilor. În teoriile moderne asupra structurii materiei se admite, cum am văzut, că atomul este un sistem, complex, neutru din punct de vedere electric, format dintr-un centru electric pozitiv numit nucleu — în care este concentrată masa și toate sarcinile pozitive și neutre ale atomului — în jurul căruia gravitează particule negative numite electroni, al căror număr este destul de mare ca să neutralizeze încărcătura electrică pozitivă a nucleului, acest ansamblu amintind, în oarecare măsură, de un sistem planetar.

Un atom care pierde un electron ia deci, după cum am văzut, încărcătura electrică pozitivă și devine un ion pozitiv, care migrînd spre catod se numește *cation*; un atom care captează un electron devine un ion negativ, numit *anion*, deoarece sub influența curentului electric migrează la anod.

Să considerăm atomul metalic al unei sări, care a pierdut unul sau mai mulți electroni; spunem că el este mono -, bi - sau trivalent, după cum el a pierdut 1, 2, 3 electroni:

$$Na^{+},\ Ba^{++},\ Al^{+++}$$

Atomul metalic cedează electronii radicalului cu care este asociat în moleculă, iar radicalul devine un ion negativ (anion) al electrolitului:

$$NaCl \rightleftarrows Na^{+} + Cl^{-} \qquad NH_4Cl \rightleftarrows NH^{+}_{4} + Cl^{-}$$

$$BaCl_2 \rightleftarrows Ba^{++} + Cl^{-} + Cl^{-} \qquad H_2SO_4 \rightleftarrows 2H^{+} + SO_4^{--}$$

$$AlCl_3 \rightleftarrows Al^{+++} + Cl^{-} + Cl^{-} + Cl^{-} \qquad H_3PO_4 \rightleftarrows 3H^{+} + PO_4^{---}$$

Din echilibrul de mai sus rezultă că soluțiile electroliților conțin totdeauna un număr egal de sarcini pozitive și negative, din care cauză ele apar neutre din punct de vedere electric.

Din exemplele de mai sus se constată următoarele:

— ionii pot fi mono — sau polivalenți (Na^{+}, Ba^{++}, Al^{+++}, Cl^{-}, SO_4^{--}) etc.;

— ionii pot fi atomi încărcați cu electricitate (Na^{+}, Cl^{-}), cînd se numesc ioni simpli, sau grupări de atomi încărcați cu electricitate (NH_4^{+}, SO_4^{--}), cînd se numesc ioni compuși, precum și grupări rezultate din combinații complexe, ca $[Fe(CN)_6]^{--}$;

Scanned with OKEN Scanner

— se mai constată că disocierea în ioni a unui același electrolit se poate face în moduri diferite, astfel :

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$$
$$H_2SO_4 \rightleftharpoons 2H^+ + SO_4^{--}$$
$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H^+$$
$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons HPO_4^{--} + H^+$$
$$HPO_4^{--} \rightleftharpoons PO_4^{---} + H^+$$

Aceasta ne spune că ionii rezultați din o aceeași substanță nu sînt totdeauna aceiași, fenomenul denumindu-se *disociere treptată.*

Moleculele electroliților sînt formate deci din ioni, care sînt reținuți între ei printr-o forță de atracție electrostatică.

Prin dizolvare, forța de atracție dintre ionii unei molecule este învinsă, din care cauză aceștia se individualizează, devenind independenți în masa dizolvantului; cauza acestei separări a ionilor în soluție este datorită moleculelor dizolvantului, care se interpun între ionii moleculelor electrolitului.

Nu toți dizolvanții au această facultate de a separa în același grad ionii moleculelor electrolitului, nu toți dizolvanții sînt deci buni ionizanți, așa cum este apa.

Modul cum iau naștere ionii. W. Ostwald dă patru procedee prin care ionii pot lua naștere în soluție.

— Prin simpla dizolvare a electrolitului în apă; acesta este cazul exemplelor arătate mai sus.

— Prin substituire un atom putînd substitui un ion din molecula electrolitului. Astfel, dacă punem în contact zincul (atom) cu sulfatul de cupru (electrolit), are loc reacția ionică :

$$Zn + Cu^{++} + SO_4^{--} \longrightarrow Cu + Zn^{++} + SO_4^{--} \text{ sau}$$
$$Zn + Cu^{++} \longrightarrow Zn^{++} + Cu$$

deci zincul atomic se transformă în ioni de zinc, iar ionul cupru se transformă în atom de cupru, care se depune.

— Prin trecerea directă a atomilor în ioni; tratînd aurul cu clorul (molecular) ia naștere un electrolit, clorura aurică :

$$2Au + 3Cl_2 \longrightarrow 2AuCl_3 \text{ deci}$$
$$2Au + 3Cl_2 \longrightarrow 2Au^{+++} + 6Cl^-$$

— Atomii moleculelor pot trece în ioni, mărind concentrația unuia din ionii prezenți :

$$2\ FeCl_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\ FeCl_3$$

iar reacția ionică este următoarea :

$$2Fe^{++} + 4Cl^- + Cl_2 \longrightarrow 2Fe^{+++} + 6Cl^-$$

Constatăm că un atom de clor a captat un electron cedat de un ion de fier bivalent, încărcîndu-se cu o sarcină electrică negativă.

2. ELECTROLIZA. CONDUCTORI ELECTRICI

Substanțele ce pot conduce curentul electric poartă numele de *conductori electrici*. Conductorii electrici se împart în două mari clase: conductori de ordinul I și conductori de ordinul II.

Sînt conductori de ordinul I acei conductori la care transportul de electricitate se face prin electroni, de unde și numele de *conductibilitate electronică*. Această conductibilitate este caracterizată de faptul că trecerea curentului electric se face fără schimbări în proprietățile fizice și chimice ale conductorilor.

Mecanismul trecerii curentului electric prin conductorii de ordinul I este următorul: ionii pozitivi din rețeaua cristalină a metalului sînt slab legați între ei prin electronii lor de valență și acești electroni de valență se află într-un mare număr liberi. Electronii se mișcă printre ioni; sub influența curentului electric, ei se orientează spre unul din poli transmițînd electricitate.

Sînt conductori de ordinul I metalele, cea mai mare parte a aliajelor, formele alotropice metalice ale metaloizilor, cum sînt grafitul, cocsul, cărbunele de retortă, seleniul, telurul, antimoniul, arsenul, precum și unele săruri și oxizi metalici.

Conductorii de ordinul II sînt cu deosebire electroliții, ei purtînd și numele de *conductori electrolitici*. Trecera curentului electric prin conductorii electrolitici este urmată și de un transport de materie.

Mecanismul trecerii curentului prin conductorii de ordinul II se face cu ajutorul ionilor, aceștia orientîndu-se spre cei doi poli, după cum vom arăta la electroliză.

Sînt conductori electrolitici electroliții, adică acizii, bazele și sărurile dizolvate în apă sau alt dizolvant, precum și sărurile, bazele și metalele în stare topită, hidrurile, oxizii, și halogenurile de argint în stare solidă.

Conductibilitatea electrică a conductorilor electrolitici depinde de asemenea și de natura dizolvantului în care s-a introdus electrolitul (soluția de acid clorhidric în apă este bună conducătoare de electricitate, iar cînd se dizolvă acidul clorhidric în benzen, căpătăm o soluție ce nu conduce curentul electric).

Există și conductori micști, în care trecerea curentului electric se face ca în cazul conductorilor de ordinul I și de ordinul II, cum sînt amalgamele de sodiu sau de potasiu etc.

În foarte numeroase cazuri conductibilitatea electrică a conductorilor de ordinul I scade cu ridicarea temperaturii, iar la conductorii de ordinul II, ea crește, cu temperatura.

Dacă într-o soluție de electrolit, de exemplu de $CuCl_2$, introducem două plăci de platină, care să formeze cei doi electrozi ai pilei și dacă aplicăm o diferență de potențial electric, de curent continuu, la cei doi poli, se constată că ionii din soluția electrolitului (sau a conductorilor de ordinul II) se orientează spre cei doi poli: ionii de cupru, ce au sarcini electrice pozitive, sînt orientați la catod, iar ionii de clor, cu sarcini electrice negative, se orientează la anod. Ionii pozitivi și cei negativi, ajunși la catod și la anod, își pierd sarcina pozitivă sau negativă și se

depun ca atomi sau grupări de atomi ; adeseori însă ei pot intra în reacții secundare (transformîndu-se în molecule), sau pot reacționa cu moleculele de dizolvant sau cu electrodul însuși. Fenomenul de orientare a ionilor sub influența curentului electric către cei doi poli și depunerea acestora pe electrozi constituie fenomenul de electroliză.

Legile electrolizei au fost stabilite de F a r a d a y și ele sînt următoarele :

— O aceeași cantitate de electricitate, trecută prin electroliți diferiți, depune prin electroliză, pe electrozi, cantități de substanțe proporționale echivalenților chimici. Astfel, un curent de un amper, într-o secundă (un coulomb), depune la catod din soluțiile de :

acid sulfuric	0,010446 mg	H_2
sulfat de curpu	0,32935 mg	Cu
azotat de argint	1,118 „	Ag

Aceste date, care reprezintă cantitatea de ioni ce reacționează cu unitatea de cantitate de electricitate, poartă numele de *echivalenți electrochimici*.

— Echivalenții electrochimici sînt proporționali cu echivalenții chimici. Împărțind echivalenții chimici la echivalenții electrochimici obținem o valoare, 96494 coulombi, care este o constantă ce se notează cu F și poartă numele de un farad.

Cum se poate explica electroliza? În fenomenele de electroliză, cînd ionii pozitivi ai metalelor sau ai hidrogenului (cationii) ating polul negativ, deci catodul, ei își neutralizează încărcătura lor pozitivă cu particule de electricitate negativă — cu electroni — pe care îi cedează catodul și astfel se transformă în atomi metalici sau în hidrogen atomic. Atomii de hidrogen fiind însă puțin stabili se unesc doi cîte doi, formînd molecule de hidrogen, care se dezvoltă, iar atomii metalici se depun pe catod.

Cînd ionii negativi — anionii — se duc la polul pozitiv, deci la anod ei se descarcă, cedînd anodului electroni, care neutralizează încărcătura pozitivă a anodului și astfel prin soluție se stabilește curentul electric, prin transport de materie la cei doi poli.

De unde au anodul și catodul încărcături electrice? Cînd introducem în circuitul electric al unei pile de curent electric continuu soluția unui electrolit, curentul electric circulă ; în acest caz, catodul se încarcă cu electroni, iar anodul pierde electroni.

Ionii din soluție capătă din această cauză, în timpul electrolizei, o mișcare orizontală către cei doi electrozi, unde își neutralizează încărcăturile lor, trecînd în stare atomică.

În cazul electrolizei unei soluții de clorură de sodiu, vom exprima această trecere din starea ionică în starea atomică astfel :

$$\text{la catod. } Na^+ + e^- \longrightarrow Na$$
$$\text{la anod. } Cl^- \longrightarrow Cl + e^-$$

Convertirea ionilor în atomi are loc deci numai pe suprafața electrozilor, nu și în interiorul soluției.

Mecanismul circulării curentului electric prin soluția electroliților este legat deci de transportul de încărcături electrice către electrozii pilei, prin intermediul ionilor, în care caz catodul cedează electroni cationilor, iar anodul primește electroni de la anioni.

Reacțiile chimice ce au loc în fenomenele de electroliză și care se petrec prin urmare între ioni și suprafața electrozilor poartă numele de *reacții electrochimice*.

În electroliză, acțiunea fundamentală a curentului electric nu este prin urmare de a desface electrolitul în ioni, ci numai de a separa și orienta ionii deja existenți în soluție.

În cazul electrolizei unei soluții de sulfat de cupru, ionul cupru se duce la catod, unde se depune sub formă atomică, iar radicalul sulfuric dă naștere cu apa, la anod, unei reacții secundare, datorită căreia se formează oxigen gazos, în timp ce acidul sulfuric este regenerat. Fenomenul electrolizei se reprezintă în acest caz astfel:

$$2CuSO_4 \begin{cases} (-) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 2\,Cu \\ (+)\ 2SO_4 + 2H_2O \longrightarrow 2H_2SO_4 + O_2\ (gaz) \end{cases}$$

Dacă electroliza se face într-un aparat avînd un anod de cupru metalic, acidul sulfuric format în reacția de mai sus, reacționează ulterior cu anodul, dînd sulfat de cupru și dezvoltînd hidrogen, ce se duce la catod. În acest caz, deci cînd un ion de cupru se depune pe catod în stare atomică, un atom din acel element trece în soluție la anod, în stare de ion, cu alte cuvinte în acest caz în timpul electrolizei anodul se dizolvă și cuprul (metalul) se depune la catod.

Pe acest principiu se bazează acoperirea obiectelor metalice cu un anumit strat dintr-un alt metal (nichelarea, argintarea și aurirea obiectelor metalice), procedeul acesta purtînd numele de *galvanizare*.

F a r a d a y a arătat că între cantitatea de electricitate folosită și cantitatea de metal depusă în electroliza unei soluții există un anumit raport și anume că pentru a depune un echivalent—gram dintr-un metal oarecare, este necesară aceiași cantitate de electricitate. Astfel, pentru a depune 107,88 g argint, 29,342 g nichel, 31,783 g cupru sau 1,008 g hidrogen sînt necesari 96 494 coulombi, cu alte cuvinte, sînt necesari 96 494 coulombi pentru a transforma un gram—ion de hidrogen într-un atom—gram de hidrogen. Valoarea aceasta de 96 494 coulombi necesară pentru a depune la catod un echivalent—gram dintr-un metal oarecare, poartă numele de *farad*. Ea reprezintă deci unitatea de cantitate de electricitate în electrochimie.

3. CONDUCTIBILITATEA ELECTRICĂ A UNEI SOLUȚII ȘI MĂSURAREA EI. GRADUL DE DISOCIERE

Din teoria lui Arrhenius rezultă că proprietățile electroliților sînt datorite ionilor. Este deci important să putem studia acești ioni, mai ales să putem determina cîți ioni se găsesc într-o soluție. Cum ionii sînt aceia care conduc curentul electric ne vom face o idee asupra ionilor

ce îi conține o soluție studiind felul cum soluția conduce curentul electric măsurarea conductibilității unei soluții ne arată deci numărul ionilor pe care îi conține.

Cercetările au arătat că disocierea moleculelor neutre ale unui electrolit nu este în general completă și că gradul de disociere crește cu diluarea; în soluții foarte diluate, disocierea este chiar completă.

Cînd soluția este concentrată, distanța dintre ioni este mică, din care cauză forțele de atracție ale ionilor antagoniști provoacă combinarea lor și formarea moleculelor electric neutre. Cînd însă soluția este diluată distanța între ioni este mare, cu atît mai mare cu cît soluția este mai diluată, din care cauză ionii se manifestă ca particule independente, electrolitul disociindu-se complet.

Este necesar să putem preciza la un moment dat în ce stare de disociere se găsește electrolitul în soluție, adică să precizăm raportul dintre cantitățile de electrolit ce se găsesc ca molecule nedisociate și acelea care se găsesc disociate în ioni.

Raportul dintre numărul n' al moleculelor disociate în ioni și numărul n al totalității moleculelor luate în soluție se numește *gradul de disociere* al unui electrolit și se înseamnă cu:

$$\frac{n'}{n} = \alpha$$

Acest grad de disociere reprezintă deci proporția moleculelor disociate față de totalul lor. Pentru soluții foarte diluate, în care disocierea este totală, n' va fi egal cu n, încît $\alpha = 1$. Valorile gradului de disociere α pot varia deci de la 0 la 1.

Dacă într-o soluție vom avea n molecule, iar gradul de disociere va fi α, numărul moleculelor disociate va fi:

$$n' = \alpha\, n,$$

iar acela al moleculelor nedisociate va fi:

$$n - n' = n - \alpha\, n = n\,(1 - \alpha).$$

4. FENOMENE DE ECHILIBRU ALE IONILOR

Între ionii și moleculele nedisociate ale unui electrolit în soluție se stabilește totdeauna un ecilibru:

$$HCl \rightleftarrows H^+ + Cl^-$$
$$NaOH \rightleftarrows Na^+ + OH^-$$
$$NaCl \rightleftarrows Na^+ + Cl^-$$

Aceste echilibre pot fi deplasate la dreapta sau la stînga, după cum se modifică concentrația sau temperatura soluției.

Variația gradului de disociere o dată cu concentrația. Am văzut că disocierea crește cu diluarea, ea variind deci cu concentrația: pentru o anumită concentrație se stabilește un echi-

libru între moleculele disociate și cele nedisociate; modificînd concentrația, se schimbă și condițiile echilibrului, realizîndu-se un altul.

W. Ostwald a arătat că într-o soluție, echilibrul dintre ioni și moleculele nedisociate este determinat de aceeași lege a maselor, ca și la o reacție chimică reversibilă oarecare. Dacă anionii A^- și cationii C^+ — formează molecula AC, vom avea deci:

$$AC \rightleftarrows A^- + C^+$$

$$K = \frac{[A^-] \cdot [C^+]}{[AC]} = \text{constant},$$

în care

$[A^-]$, $[C^+]$ și $[AC]$ reprezintă concentrațiile moleculare ale ionilor din soluție și ale moleculelor nedisociate[1].

Așadar, între produsul concentrației moleculare a particulelor disociate (a ionilor formați) și concentrația moleculară a electrolitului nedisociat se stabilește un raport constant, pentru o anumită temperatură.

Fie n concentrația electrolitului în soluție și α gradul său de disociere. Considerînd că reacția de disociere este a unui electrolit binar, adică a unui electrolit care nu formează decît doi ioni, anionul A^- va avea o concentrație tot atît de mare ca a cationului C^+ și egală cu αn, căci numărul anionilor va fi egal cu al cationilor. În ceea ce privește moleculele nedisociate AC, concentrația va fi egală cu $n - \alpha n = n(1 - \alpha)$, cum am văzut mai sus; vom avea deci:

$$K = \frac{[A^-] \cdot [C^+]}{[AC]} = \frac{\alpha n \,.\, \alpha n}{n(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 \,.\, n^2}{n(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 n}{1-\alpha}$$

Din relația de mai sus dintre constanta K de disociere a unui electrolit, gradul de disociere α și concentrația sa moleculară se poate foarte bine vedea ca atunci cînd concentrația moleculară a unei soluții crește, gradul ei de disociere trebuie să scadă, pentru ca valoarea constantei K să nu varieze și invers.

Comparînd între ele soluții diferite de electroliți, de aceeași concentrație moleculară, este evident că valorile diferitelor constante de disociere K, proprii fiecăruia din acești electroliți, vor depinde numai de gradul de disociere al fiecărei soluții, adică de proporția moleculelor disociate. Cu cît această proporție va fi mai mare, deci cu cît numărul de ioni din soluție va fi mai mare față de numărul moleculelor nedisociate, cu atît valoarea constantei K va fi și ea mai mare.

Substanțele care se disociază ușor electrolitic vor avea deci o constantă de disociere mare, vom spune că ele sînt electroliți tari (ca acizii clorhidric, azotic, sulfuric, hidroxizii de potasiu și de sodiu, clorura de pota-

[1] Concentrația se exprimă în acest caz prin numărul de echivalenți-gram la litru pentru ioni și prin numărul de molecule gram la litru pentru moleculele nedisociate.

Scanned with OKEN Scanner

siu şi clorura de sodiu etc.). Cînd o substanţă este slab disociată, valoarea constantei K este mică, electrolitul este slab (ca hidrogenul sulfurat, acidul carbonic, acidul cianhidric, acidul acetic, hidroxizii de amoniu, de aluminiu şi de fier etc.).

Constanta de disociere K ne indică deci puterea de disociere pe care un anume electrolit o posedă în ansamblul soluţiilor sale, pe cînd gradul de disociere ne arată numai care este starea de disociere într-o anumită soluţie a acestui electrolit.

Pentru a înţelege mai bine diferenţa între constanta K de disociere a unui electrolit şi gradul său de disociere, precum şi legătura între aceste două valori, să luăm un exemplu şi anume: să dizolvăm cîte 10 l apă, la aceeaşi temperatură, cîte un mol de HCl şi $CH_3 - COOH$.

Determinînd conductibilitatea acestor soluţii, vom afla că valorile lui α sînt 0,92 la acidul clorhidric şi 0,013 la acidul acetic. Acest lucru înseamnă că dintr-o sută de molecule de HCl s-au disociat 92, pe cînd dintr-o sută de molecule de $CH_3 - COOH$ s-au disociat numai 1,3 molecule. Din acest exemplu vedem deosebirea şi relaţia dintre gradul de disociere şi constanta de disociere a unui electrolit.

Astfel, o soluţie normală de HCl formează 92% ioni de hidrogen (şi tot atîţia ioni de clor), iar o soluţie de acid acetic, de aceeaşi normalitate, formează 1,3% ioni de hidrogen. Valoarea gradului de disociere a unui electrolit variază deci cu natura şi desigur cu concentraţia electrolitului în soluţie.

Două soluţii a doi electrozi diferiţi, care au aceiaşi concentraţie moleculară, au grade de disociere diferite, de unde rezultă că diferiţi electroliţi au o capacitate de disociere diferită. Această capacitate este măsurată de constanta de disociere a electrolitului.

Dăm în tabelul 27 gradul de disociere şi constantele de disociere ale celor mai importanţi acizi şi baze.

Tabelul 27

Gradul de disociere şi constantele de disociere ale unor electroliţi

	În soluţie n/10		În soluţie 2n		Constanta de disociere	
	Gradul de disociere	Proporţia disociată	Gradul de disociere	Proporţia disociată	K_1	K_2
HCl, HBr, HI	0,92	92%	0,68	68%	9.10^{-1}	
H_2SO_4	0,60	60%	0,50	50%	4.10^{-1}	$4{,}1.10^{-2}$
COOH-COOH	0,31	31%			4.10^{-2}	$4{,}1.10^{-5}$
H_3PO_4	0,12	12%			1.10^{-2}	$1{,}9.10^{-7}$
H_3AsO_4	0,12	12%			$5{,}62.10^{-31}$	$1{,}7.10^{-7}$
CH_3-COOH	0,013	1,3%			$1{,}8.10^{-5}$	
H_2CO_3	0,0012	0,12%			$3{,}4.10^{-7}$	6.10^{-11}
H_2S	0,0001	0,01%			6.10^{-8}	8.10^{-15}
KOH, NaOH	0,90	90%	0,63	63%	8.10^{-1}	
$Ba(OH)_2$	0,75	75%				
NH_4OH	0,014	1,4%	0,002	0,2%	$1.7.10^{-5}$	

5. DISOCIEREA ELECTROLITICĂ A APEI PURE

Apa obișnuită conduce electricitatea, îndeosebi din cauza micilor cantități de săruri dizolvate. Dacă purificăm apa din ce în ce mai mult, constatăm că această conductibilitate scade treptat, pînă la limita cînd nu mai poate fi depășită; apa perfect pură suferă și ea deci de o disociere electrolitică, foarte redusă, totuși sensibilă; ea formează ioni și anume ioni de hidrogen H^+ și ioni de oxidril OH^- :

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

În soluția unui electrolit nu se găsesc numai ionii electrolitului (ai clorurii de sodiu, de exemplu) ci și ionii datoriți apei, concentrația acestora din urmă fiind însă extrem de mică, pentru că gradul de disociere a apei este foarte redus. În conformitate cu legea acțiunii maselor putem scrie :

$$K = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]}$$

Numărul moleculelor disociate este extrem de mic față de numărul moleculelor nedisociate. În acest caz se poate considera drept constantă (H_2O) și o putem trece în membrul II, unde există însă o constantă :

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K[H_2O]$$

Produsul $K\,[H_2O]$ fiind o constantă se înseamnă de obicei cu KH_2O și se numește *produsul ionic al apei*. Constatăm că produsul ionic al apei este egal cu produsul dintre concentrațiile ionilor de H^+ și OH^-. Această constantă K are o valoare mică, dar bine determinată pentru o anumită temperatură; iată valorile produsului ionic al apei, deduse din conductibilitatea electrică a apei, pentru cîteva temperaturi diferite :

la 18° . . . . . $0{,}78.10^{-14}$
„ 22° . . . . . $1{,}00.10^{-14}$
„ 25° . . . . . $1{,}05.10^{-14}$

Apa fiind un electrolit binar, adică dînd naștere unui număr egal de ioni de hidrogen și de oxidril, urmează că la temperatura obișnuită (22°) vom avea :

$$K_{H_2O} = (H^+) \cdot (OH^-) = 10^{-14} \cdot (10^{-7})^2$$

Așa dar, într-un litru de apă pură se găsesc la temperatura ordinară 10^{-7} (sau $\frac{1}{10^7} = \frac{1}{10\,000\,000}$) ioni-gram de hidrogen și tot atîția ioni-gram de oxidril; cu alte cuvinte, gradul de disociere electrolitică a apei este atît de redus, încît o cantitate de 10 milioane litri apă abia conține 1 g hidrogen în stare de ioni. Adică, din 555 milioane de molecule de apă, numai una singură este disociată.

6. DISOCIEREA ELECTROLITCĂ ŞI STUDIUL FENOMENELOR CHIMICE

a) *Acizi şi baze, tăria lor.* Am văzut că apa pură, care este neutră, se caracterizează prin faptul că dă naştere unui număr egal de ioni de hidrogen H^+ şi de oxidril OH^-.

Cînd într-o soluţie apoasă numărul ionilor de hidrogen îl întrece pe cel al ionilor de oxidril zicem că soluţia este acidă. Aceasta se întîmplă cînd o substanţă este capabilă de a forma prin disociere electrolitică ioni de hidrogen. Acesta este cazul acizilor care se pot reprezenta schematic prin formula AH şi care sînt electroliţi ce se disociază astfel :

$$AH \rightleftharpoons A^- + H^+$$

Pe de altă parte, cînd într-o soluţie apoasă numărul ionilor de hidrogen este mai mic decît al ionilor de oxidril zicem că soluţia este bazică. Aceasta se întîmplă atunci cînd o substanţă se disociază electrolitic, cu formare de ioni de oxidril. O bază se poate reprezenta deci schematic prin formula BOH şi este un electrolit ce se disociază astfel :

$$BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^-$$

Am văzut că acizii şi bazele nu au toţi aceeaşi tărie şi că unii sînt mai puternici decît alţii. Astfel, unii acizi, ca acidul clorhidric de exemplu, dizolvă mai uşor oxalatul de calciu sau alte săruri decît alţi acizi, ca de exemplu acidul acetic ; spunem în mod obişnuit că acidul acetic este mai slab decît acidul clorhidric.

Acizii şi bazele cu o uşurinţă de reacţie mai mare au fost consideraţi ca cei mai tari. Acestei diferenţe de comportare a acizilor şi bazelor îi corespunde o diferenţă în capacitatea lor de disociere.

Experienţa a arătat că în soluţii echivalente (de aceiaşi normalitate), diferiţi acizi şi diferite baze sînt diferit disociate. Astfel, acidul clorhidric într-o soluţie n/2 este aproape complet disociat, pe cînd acidul acetic într-o soluţie n/2 este disociat într-o proporţie de numai 0,24% ($\alpha = 0{,}0024$). De asemenea, experienţa a arătat că acizii şi bazele cele mai tari sînt acizii şi bazele cele mai disociate (care au un grad de disociere mare).

Din acest punct de vedere acizii şi bazele mai obişnuite se pot clasifica după tăria lor, determinată de gradul de disociere α, măsurat în soluţii normale (n/1), ca în tabelul 28.

b) *Proprietăţile ionilor.* Teoria disocierii electrolitice ne permite să explicăm uşor de ce soluţiile diluate ale diferitelor săruri, care au acelaş cation, au aceeaşi culoare cînd acestea au anioni diferiţi, care fac ca în stare solidă sau în soluţii concentrate sărurile să aibă culori diferite. Astfel, de exemplu clorura cuprică are în stare solidă sau în soluţie concentrată o altă culoare decît bromura cuprică, soluţiile lor diluate fiind însă ambele albastre.

Atribuim culoarea albastră a soluţiilor diluate de săruri de cupru ionului Cu^{++}, care se găseşte în toate aceste soluţii. Tot astfel toţi per-

Tabelul 28

Electroliți tari și slabi

	Acizi	Baze
Tari ($\alpha > 0,5$)	HCl, HBr, HNO_3, $HClO_3$, $HClO_4$, H_2SO_4	NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$ $Ca(OH)_2$
Potriviți (α = circa 0,1)	HF, H_2SO_3, H_3PO_3	$Mg(OH)_2$
Slabi (disociere mică, $\alpha < 0,1$)	H_2S, H_2CO_3, H_2SiO_3 CH_3-COOH, H_3BO_3 acizii organici	NH_4OH, $Fe(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ $Cu(OH)_2$, $Cr(OH)_3$, $Al(OH)_3$

Tabelul 29

Culorile în stare solidă și în soluție a doi electroliți

Sarea	Solidă		În soluție	
			concentrată	diluată
Clorura cuprică	$CuCl_2$	Verde	Verde	Albastră
Bromura cuprică	$CuBr_2$	Brună-închis	Roșie-brună	Albastră

manganații (ca permanganatul de potasiu $KMnO_4$) au în soluție diluată o culoare violet, datorită ionului MnO_4^-.

Unii ioni au deci culoarea lor proprie; mulți ioni sînt însă incolori (H^+, Na^+, Ca^{++}, Cl^-, SO_4^{--} etc.).

— *Proprietăți fiziologice specifice.* Identitatea proprietăților fiziologice ale sărurilor aceluiași metal, de exemplu, se explică printr-o proprietate specifică a ionului metalic.

— *Reacțiile chimice în soluție apoasă sînt datorite ionilor.* Știm că clorura de sodiu se disociază electrolitic în soluție apoasă, astfel:

$$NaCl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^-$$

De asemenea știm că tratînd o soluție de clorură de sodiu cu una de azotat de argint se formează un precipitat alb de clorură de argint:

$$NaCl + AgNO_3 \longrightarrow AgCl + NaNO_3$$

Un asemenea precipitat de clorură de argint nu se formează însă dacă tratăm azotatul de argint cu clorat de potasiu $KClO_3$ sau cu cloroform $CHCl_3$, substanțe care și ele conțin atomi de clor în moleculă. Aceasta se datorește faptului că un precipitat de clorură de argint nu apare decît atunci cînd punem în contact, într-o soluție, ioni de clor Cl^- cu ioni de argint Ag^+; cloratul de potasiu nu formează însă în soluție ioni de clor, ci ioni de ClO_3^- și K^+, iar cloroformul nu este un electrolit și deci nu se disociază ca să poată da naștere ionilor de clor Cl^-.

Scanned with OKEN Scanner

Ionii sînt independenți unii de alții, fiecare manifestînd în soluții caractere proprii. Acest fapt este foarte important din punct de vedere analitic și anume: indiferent de radicalul acid, sărurile unui aceluiași metal au aceleași proprietăți analitice. Astfel toate sărurile de bariu solubile vor precipita cu acidul sulfuric sau cu sulfații solubili, adică cu ionii SO_4^{--}, sulfatul de bariu insolubil.

Din cele arătate mai sus se deduce că toate reacțiile electroliților în soluție sînt reacții între ioni.

c) *Exemple de reacții chimice reprezentate ca reacții ale ionilor.* Dăm mai jos cîteva exemple tipice de reacții chimice:

— *Acțiunea unui acid asupra unui metal.* Dacă se tratează zincul metalic de exemplu cu o soluție de acid clorhidric, se dezvoltă hidrogen, iar zincul trece în soluție, sub formă de clorură de zinc:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$$

Avem în acest caz o reacție chimică ce se petrece între o substanță neionizată (zincul) și un electrolit (HCl), cu formarea unui alt electrolit (clorura de zinc) și a unei alte substanțe iarăși neionizate (hidrogenul gazos). Ținînd seamă de modul în care electroliții se disociază în soluție putem reprezenta reacția de mai sus astfel:

$$Zn + (2H^+ + 2Cl^-) = (Zn^{++} + 2Cl^-) + H_2$$

Observăm că suma sarcinilor electrice din membrul întîi al ecuației este egală cu suma sarcinilor electrice din membrul al doilea al ecuației încît soluția în care se petrece reacția apare neutră din punct de vedere electric, atît înainte cît și după reacție.

După cum se poate ușor vedea, clorul nu se transformă de loc în ecuația de mai sus; el este un termen comun în cei doi membri ai ecuației, care poate fi exprimată astfel:

$$2H^+ + Zn = Zn^{++} + H_2$$

Din punct de vedere ionic, reacția de mai sus constă deci din transportul a două sarcini pozitive; doi ioni de hidrogen H^+ pierd cele două sarcini ale lor, pentru a le ceda atomului de zinc ce devine astfel ion pozitiv, sau mai corect vorbind, doi ioni de hidrogen iau două sarcini negative de la atomul de zinc, care devine astfel un cation bivalent; prin aceasta zincul trece în soluție, iar hidrogenul se dezvoltă ca un gaz nedisociat.

Clorul, neintrînd în reacție, vedem că acidul clorhidric și în general acizii lucrează în soluție prin cationii H^+, anionii neavînd importanță din acest punct de vedere.

Acțiunea metalelor alcaline asupra apei. Știm că apa este descompusă de sodiul metalic, cu formare de hidroxid de sodiu și dezvoltare de hidrogen:

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2$$

Pentru a exprima ecuația sub formă ionică, vom ține seamă de faptul că, deși puțin, totuși apa se disociază :

$$2Na + (2H^+ + 2OH^-) = (2Na^+ + 2OH^-) + H_2$$

sau suprimînd termenul comun OH^- :

$$2Na + 2H^+ = 2Na^+ + H_2$$

Și în acest caz reacția reprezintă transportul sarcinilor electrice ale ionilor de hidrogen H^+, pe un metal ce devine astfel ion sau mai exact fiecare ion de hidrogen ia cîte un electron de la atomul de sodiu, neutralizîndu-se, iar atomul de sodiu devine ion pozitiv. În această reacție apa se comportă deci ca un acid.

— *Neutralizarea unui acid cu o bază.* Neutralizarea acidului clorhidric cu hidroxidul de sodiu de exemplu, se reprezintă obișnuit astfel :

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$

Ținînd seamă de felul cum se disociază în soluție acidul clorhidric și hidroxidul de sodiu, ecuația ionică a acestei reacții va fi :

$$(H^+ + Cl^-) + (Na^+ + OH^-) = (Na^+ + Cl^-) + H_2O$$

Deci neutralizarea unui acid cu o bază constă în dispariția aproape completă a ionilor de hidrogen și de oxidril, care se neutralizează reciproc, spre a da naștere apei, practic nedisociată.

— *Noua teorie asupra acizilor și bazelor.* După Arrhenius, prin acid înțelegem substanța care în soluție pune în libertate ioni de hidrogen H^+, iar bază este substanța care în soluție eliberează ioni de oxidril OH^-.

Brönstedt, în anul 1923, dă o altă definiție acizilor și bazelor și anume : acizii sînt substanțe ce eliberează ioni de hidrogen H^+ (protoni, iar bazele leagă ionii de hidrogen H^+ (protoni). Dacă înseamnă cu A un acid oarecare și cu B o bază oarecare, după Brönstedt, vom avea :

$$\underset{\text{(acid)}}{A} \rightleftharpoons \underset{\text{(bază)}}{B} + \underset{\text{(proton)}}{H^+}$$

Deci, fiecărui acid *A* îi corespunde o bază *B* și viceversa. Teoria lui Brönstedt nu leagă noțiunea de acid și de bază de dizolvant. Astfel proprietățile bazice ale amoniacului, prin teoria electronică, sînt datorită existenței ionilor OH^- la dizolvarea amoniacului în apă :

$$NH_3 + H_2O = NH_4OH \longrightarrow NH_4^+ + OH^-$$

După Brönstedt, caracterul bazic al amoniacului se datorește următoarei reacții :

$$\underset{\text{(acid)}}{NH_4^+} \rightleftharpoons \underset{\text{(bază)}}{NH_3} + \underset{\text{(proton)}}{H^+}$$

După el deci, *acizii au totdeauna o sarcină pozitivă mai mult sau o sarcină negativă mai puțin decît bazele corespunzătoare.*

Exemple de acizi și baze după B r ö n s t e d t

A c i z i

Acid clorhidric	$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$
Acid sulfuric	$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + SO_4H^-$
Ion amoniu	$NH_4^+ \rightleftharpoons H^+ + NH_3$
Ion hidroxoniu	$H_3O^+ \rightleftharpoons H^+ + H_2O$
Ion hidrocarbonat	$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{--}$

B a z e

Amoniac	$NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$
Ion oxidril	$OH^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O$
Apă	$H_2O + H^+ \rightleftharpoons H_3O^-$
Ion hidrocarbonat	$HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons H_2CO_3$

După B r ö n s t e d t, hidroxizii tari ca cei alcalini nu sînt consideraţi a fi baze; ionul OH^- este adevărata bază a acestora, din cauză că ionul OH^- poate lega protoni.

Apa şi alţi ioni, ca ionul HCO_3^-, sînt daţi atît ca acizi, cît şi ca baze. Ei pot da sau pot lega protoni, fiind deci substanţe amfotere.

Cînd protonii sînt puşi în libertate de acid, aceştia nu pot exista în stare liberă şi ei se hidratează cu apa, din cauză că protonul care are sarcină electrică pozitivă orientează în jurul lui o moleculă de apă, aceasta fiind un dipol:

$$H_2O + H^+ \rightleftharpoons H_3O^+$$

În acest caz vom putea reprezenta disocierea unui acid în apă, prin mai multe ecuaţii:

$$\underset{\text{(acid)}}{A} \rightleftharpoons \underset{\text{(bază)}}{B} + \underset{\text{(proton)}}{H^+}$$

$$\underset{\text{(proton)}}{H^+} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{(bază)}}{H_3O^+}$$

sau total

$$\underset{\text{(acid)}}{A} + \underset{\text{(bază)}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{(bază)}}{B} + \underset{\text{(acid)}}{H_3O^+}$$

În cazul acesta, neutralizarea unui acid cu o bază va putea fi astfel reprezentată, după B r ö n s t e d t:

$$\underset{\text{(acid 1)}}{CH_3 - COOH} + \underset{\text{(bază 2)}}{NH_3} \rightleftharpoons \underset{\text{(acid 2)}}{NH_4^+} + \underset{\text{(bază 1)}}{CH_3 - COO^-}$$

iar în cazul neutralizării acidului acetic cu hidroxizi alcalini:

$$\underset{\text{(acid 1)}}{CH_3-COOH} + \underset{\text{(bază 2)}}{OH^-} \rightleftharpoons \underset{\text{(acid 2)}}{H_2O} + \underset{\text{(bază 1)}}{CH_3COO^-}$$

Scanned with OKEN Scanner

Deci, după Brönstedt, prin neutralizare se înțelege trecerea *acidului 1 în baza 1* și a *bazei 2 în acidul 2.*

Noțiunile acestea noi de acid, bază și neutralizare nu au pătruns însă în chimie, vechea concepție asupra acizilor, bazelor și neutralizării fiind aproape în majoritatea cazurilor acceptată.

7. NEUTRALITATEA. CONCENTRAȚIA IONILOR DE HIDROGEN A UNEI SOLUȚII ȘI DETERMINAREA EI

Am văzut că ori de cîte ori ionii de hidrogen dintr-o soluție vin în contact cu ionii de oxidril, ei se neutralizează reciproc, spre a da naștere apei. Cînd numărul de ioni de hidrogen al unei soluții este egal cu cel al ionilor de oxidril, avem de-a face cu o soluție neutră; în acest caz, concentrația fiecăruia din acești ioni corespunde concentrației în ioni a apei pure, care la temperatura de 22° va fi următoarea:

$$(H^+) = (OH^-) = 10^{-7} \text{ ioni-gram la litru}$$

Produsul concentrației ionilor de hidrogen și oxidril are deci în apă pură valoarea:

$$(H^-) \cdot (OH^-) = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14} = K$$

Valoarea acestui produs trebuie să rămînă constantă, la temperatura de 22°, oricum ar varia concentrația ionilor de hidrogen față de aceea a ionilor de oxidril în diferite soluții apoase de electroliți. Astfel, dacă valoarea concentrației în ioni de hidrogen crește (cazul soluțiilor de acizi), aceea a ionilor de oxidril trebuie să scadă, iar dacă valoarea concentrației în ioni de oxidril (cazul soluțiilor de baze) crește, concentrația în ioni de hidrogen trebuie să scadă.

Ori de cîte ori vom afla însă, prin diferite mijloace, că concentrația de ioni de hidrogen a unei soluții este egală cu 10^{-7} ioni-gram la litru, vom deduce că și concentrația în ioni de oxidril trebuie să aibă în această soluție aceeași valoare și că deci ne găsim în fața unei soluții neutre. Așadar:

cînd $(H^+) = 10^{-7}$ ioni-gram la litru, soluția este neutră;
„ $(H^+) > 10^{-7}$ „ „ „ „ „ „ acidă;
„ $(H^+) < 10^{-7}$ „ „ „ „ „ „ bazică.

Concentrația în ioni de hidrogen a unei soluții se poate măsura prin mai multe metode și anume: metoda conductibilității electrice, metoda indicatorilor colorați (metoda colorimetrică) și metoda electrometrică.

8. RECUNOAȘTEREA ACIZILOR ȘI BAZELOR. INDICATORII ȘI TEORIA LOR

Am văzut că reacția acidă a unei soluții se datorește ionilor de hidrogen, iar cea bazică, ionilor de oxidril.

Dacă adăugăm într-o soluție acidă tinctură albastră de turnesol, aceasta se înroșește, iar dacă adăugăm într-o soluție bazică tinctură

roşie de turnesol, aceasta se înalbăstreşte. Astfel de schimbări de culoare în prezenţa unui acid sau a unei baze mai sînt date şi de alte substanţe colorante; acestea se numesc indicatori şi îşi schimbă culoarea după reacţia acidă sau bazică a mediului, mai exact după concentraţia în ioni de hidrogen a soluţiei.

Indicatorii sînt deci substanţele cu ajutorul cărora putem stabili dacă o soluţie oarecare este acidă, neutră sau bazică, prin faptul că ei au culori diferite, după starea de aciditate, neutralitate sau bazicitate a soluţiei cercetate. Un indicator este de exemplu tinctura de turnesol, care ia o culoare roşie în soluţiile acide, violet, în cele neutre, albastră în cele bazice.

Din punct de vedere chimic, *indicatorii sînt acizi slabi sau baze slabe, a căror moleculă nedisociată are în soluţie o altă culoare şi structură decît aceea a anionului respectiv, format prin disociere electrolitică.*

Un indicator, care este de exemplu un acid slab, se dizolvă în apă, disociindu-se foarte puţin, iar culoarea soluţiei va fi determinată de raportul dintre numărul moleculelor nedisociate şi numărul anionilor liberi ai indicatorului. Dacă turnăm în această soluţie un acid tare — acidul clorhidric — care ştim că formează mulţi ioni H^+, aceştia din urmă vor împiedica disocierea indicatorului şi vor sili anionii liberi ai acestuia să se unească cu inonii H^+, spre a reface moleculele nedisociate; rezultatul va fi că soluţia va lua culoarea moleculelor nedisiociate ale indicatorului.

Dacă însă turnăm în soluţia de mai sus o bază, ionii OH^- ai acesteia se vor uni cu ionii H^+ ai indicatorului, spre a forma apă, practic, nedisociată; echilibrul stării de disociere a indicatorului fiind astfel distrus, noua cantitate de indicator se disociază, cu formare de anioni de o culoare diferită de aceea a moleculelor nedisociate şi aşa mai departe, încît pînă la urmă soluţia îşi schimbă culoarea datorită anionului indicator.

Se vede totodată din cele de mai sus că cu cît indicatorul este mai slab disociat în soluţie neutră, cu atît el este mai sensibil, căci cu atît el cere un exces mai mic de acid sau de bază, spre a-şi schimba culoarea. De asemenea, se înţelege uşor că pentru a putea observa o schimbare apreciabilă de culoare la adăugarea unei cantităţi foarte mici de acid sau de bază, trebuie să întrebuinţăm o cantitate cît mai redusă de indicator, pentru ca acesta să nu consume prea multă bază sau acid necesar schimbului de culoare.

Substanţele utilizate drept indicatori se împart în trei clase:

— indicatori pentru metodele de neutralizare;
— indicatori pentru metodele de oxidare şi reducere;
— indicatori pentru metodele de precipitare.

Dintre aceştia, cei mai importanţi sînt indicatorii pentru metodele de neutralizare. Însemnînd cu InH formula unui indicator acid şi cu InOH formula unui indicator bazic, echilibrul ce se stabileşte în soluţie va fi:

$$InH \rightleftharpoons In^- + H^+$$
$$InOH \rightleftharpoons In^+ + OH^-$$

La rîndul lor, indicatorii ai căror ioni sînt colorați, iar moleculele nedisociate sînt incolore, se numesc indicatori monocromi. Dintre aceştia

Scanned with OKEN Scanner

avem fenolftaleina, nitrofenolii etc. Cînd însă indicatorii au o culoare în soluție acidă și alta în soluție alcalină, adică atunci cînd atît ionii cît și moleculele nedisociate sînt diferit colorați, avem indicatori denumiți bicromi; dintre aceștia avem: metiloranjul, roșul de metil, turnesolul etc.

Indicatorii cei mai întrebuințați în acidimetrie și alcalimetrie sînt metiloranjul și fenolftaleina.

a) *Metiloranjul* este acidul paradimetilaminoazobenzensulfonic (respectiv sarea corespunzătoare de sodiu):

$$(CH_3)_2 = N - C_6H_4 - N = N - C_6H_4 - SO_3H \text{ (respectiv } NaSO_3).$$

În volumetrie, el se întrebuințează sub formă de soluție apoasă 0,1%, din care se iau cam două picături pentru 100 cm³ de lichid ce urmează a fi titrat.

Soluția neutră a metiloranjului este colorată în portocaliu din cauza amestecului de molecule nedisociate, roșii, cu anionii liberi de culoare galbenă. Dacă însemnăm anionii metiloranjului cu M^- și moleculele sale nedisociate cu MH, ecuația echilibrului acestei soluții se poate scrie:

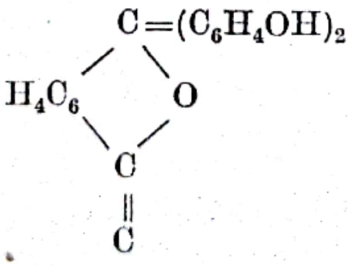
$$\frac{(M^-)\,(H^+)}{(MH)} = K$$

Adăugînd în soluție un acid, adică ioni H^+, concentrația moleculelor nedisociate (MH) de culoare roșie, va crește în conformitate cu cele arătate mai sus, iar soluția va deveni roșie. Cum însă metiloranjul este el însuși un acid destul de tare, adică relativ mult disociat în anioni M^- și cationi H^+, este nevoie pentru a produce unirea acestor ioni în moleculele MH să se adauge mulți ioni H^+. Din această cauză, schimbul de culoare spre roșu nu poate fi provocat cu ajutorul acizilor slabi, ca acidul acetic, care știm că nu dă naștere decît la puțini ioni H^+, ci numai cu ajutorul acizilor tari, ca acidul clorhidric, sulfuric etc.

Metiloranjul nu este deci sensibil față de acizii slabi, din care cauză nu se poate titra în prezența acestui indicator.

Adăugînd în soluția ce conține metiloranj o bază, adică ioni OH^-, concentrația ionilor (M^-) de culoare galbenă va crește, în conformitate cu cele arătate mai sus, iar soluția va deveni galbenă; cum pentru aceasta este nevoie de puțini ioni OH^-, este indiferent dacă baza întrebuințată este tare (de tipul hidroxidului de sodiu) sau slabă (de tipul amoniacului).

b) *Fenolftaleina* este un indicator cu un caracter acid mult mai slab decît al metiloranjului. Ea are formula:



În volumetrie ea se folosește sub formă de soluție alcoolică 1 %, din care se iau cam 2—3 picături pentru 100 cm³ de lichid ce urmează a fi titrat.

Dacă însemnăm cu F^- anionii fenolftaleinei şi cu FH moleculele sale nedisociate, ecuaţia de echilibru a soluţiei se poate scrie :

$$\frac{(F^-) \cdot (H^+)}{(FH)} = K$$

Deşi culoarea anionilor F^- este roşie-violet, ţinînd seamă de gradul de disociere foarte mic al fenolftaleinei în soluţie neutră, datorită căruia numărul anionilor liberi F^- este foarte redus, culoarea acestora nu se poate observa, iar soluţia apare din această cauză incoloră, întrucît moleculele nedisociate FH ale fenolftaleinei sînt incolore.

Adăugînd în soluţie un acid, concentraţia moleculelor nedisociate (FH) va creşte, iar soluţia se va menţine incoloră.

Adăugînd în soluţie o bază, concentraţia (F^-) de culoare roşie-violet va creşte, iar soluţia va deveni roşie-violet. Cum pentru a li se putea observa culoarea este nevoie de un număr relativ mare de anioni liberi F^-, care nu pot lua naştere decît printr-o disociere puternică a moleculelor FH, va fi nevoie de un număr mare de ioni OH^-, care să provoace această disociere. Din această cauză, schimbul de culoare de la incolor la roşu nu este obţinut uşor cu ajutorul bazelor slabe, ca amoniacul, care ştim că nu formează în soluţie decît prea puţini ioni OH^-, ci numai cu ajutorul bazelor tari, ca hidroxidul de sodiu. *Fenolftaleină nu este deci sensibilă faţă de bazele slabe.*

Pentru a decolora acum din nou soluţia bazică roşie-violet a fenolftaleinei, va fi nevoie să adăugăm ioni H^+, care mai întîi să neutralizeze excesul de ioni OH^- din soluţie şi apoi să se unească cu ionii coloraţi F^-, spre a forma molecule incolore FH, a căror tendinţă de disociere ştim că este foarte mică. Din această cauză nu este nevoie de o mare concentraţie în ioni H^+, spre a provoca formarea moleculelor FH, ci sînt suficienţi chiar puţini ioni, pe care îi pot pune în libertate acizii slabi, de tipul acidului acetic sau chiar carbonic. În consecinţă, spre deosebire de metiloranj, *fenolftaleina este foarte sensibilă chiar faţă de acizii slabi.*

9. POTENŢIAL ÎN HIDROGEN (*pH*) ŞI ÎN OXIDRIL (OH^-). ACIDITATEA ACTUALĂ, POTENŢIALĂ ŞI TOTALĂ A UNEI SOLUŢII

a) *Determinarea aciditǎţii actuale* (*a pH-ului*) pH. În mersul multor fenomene chimice şi biochimice, un rol important îl joacă aciditatea mediului ; factorul hotărîtor nu este însă concentraţia totală a acidului (determinată prin titrare), ci cantitatea (concentraţia) ionilor de hidrogen liberi, legată de concentraţia totală a acidului din soluţie prin constanta de disociere.

Ştim că o soluţie este acidă sau bazică după cum concentraţia ei în ioni de hidrogen este mai mare sau mai mică de 10^{-7} ioni-gram la litru.

Să presupunem că într-o soluţie există 10^{-3} ioni-gram de hidrogen la litru (1/1 000 g hidrogen sub formă de ioni). Cum în virtutea legii acţiunii

maselor valoarea constantei de disociere K trebuie să rămînă constantă şi egală cu 10^{-14}, urmează că concentraţia în ioni de oxidril a aceleiaşi soluţii va fi de 10^{-11} ioni-gram la litru, ca să putem avea egalitatea :

$$(H^+) \cdot (OH^-) = 10^{-3} \cdot 10^{-11} = 10^{-14} = K$$

În mod curent, pentru simplificare, concentraţiile în ioni de hidrogen nu se exprimă prin aceste exponenţiale negative ci prin logaritmul lor negativ, care se înseamnă cu pH :

$$-\log (H^+) = pH$$

Astfel, în exemplul de mai sus, vom spune că acea soluţie are un potenţial de hidrogen (pH) egal cu trei, deoarece :

$$-\log \cdot 10^{-3} = -(-3) = 3$$

În ceea ce priveşte concentraţia ionilor de oxidril (OH^-) ea poate fi exprimată în mod asemănător, însemnînd logaritmul ei negativ cu pOH. De obicei, pOH-ul nu se utilizează, el exprimîndu-se în pH. Această convertire se poate face uşor, ţinînd seamă că produsul ionic al apei este 10^{-14} :

$$C_{H^+} + C_{OH^-} = 10^{-14}$$
$$\log \cdot C_{H^+} + (\log \cdot C_{OH^-}) = -14$$
$$pH + pOH = 14$$
$$pH = 14 - pOH$$

De exemplu, unui pOH = 1,5 îi corespunde un pH = 14—1,5 = = 12,5.

Apa pură conţine un număr egal de ioni OH^- şi H^+, astfel încît :

$$C_{H^+} = C_{OH^-} = 10^{-7}$$

Adevărata neutralitate a unei soluţii corespunde deci unui pH = 7, toate soluţiile care au un pH mai mare fiind alcaline, iar cele care au un pH mai mic fiind acide. În general deci cînd pH-ul este egal cu 7, soluţia este neutră ; cînd pH < 7, soluţia este acidă ; iar cînd pH > 7, soluţia este bazică.

pH-ul unei soluţii indică prin urmare gradul de aciditate, adică intensitatea acidităţii unei soluţii, intensitate care nu corespunde cantităţii totale de acid pe care o conţine soluţia, ci numai aceleia care se găseşte disociată în soluţie şi care formează prin urmare ioni de hidrogen.

O soluţie are deci două feluri de acidităţi. Într-adevăr, după cum ştim, o soluţie de acid acetic de exemplu conţine în echilibru molecule de $CH_3—COOH$ şi ioni de H^+. Aciditatea unei astfel de soluţii este dată de numărul de ioni-hidrogen pe care-i conţine la un moment dat. Ea este deci *aciditatea actuală* sau *reală*. Dacă într-o astfel de soluţie introducem o mică cantitate dintr-o bază, o parte a ionilor de hidrogen, ce existau liberi în soluţie, se leagă de oxidrilul bazei, formînd apă. Echilibrul stricîndu-se conform legii lui W. Oswald, un anumit număr de molecule nedisociate de acidul acetic, se vor disocia în ioni, pentru a restabili echilibrul iniţial. Noii ioni de hidrogen nu existau în echilibrul anterior, ei se găseau sub formă de rezervă, ca molecule nedisociate, din care au ieşit în urma perturbării

echilibrului. Repetînd operația de adăugare de baze, o nouă cantitate de ioni de hidrogen apar din moleculele de acid acetic nedisociate și tot continuînd în felul acesta cu adăugarea bazei, vom epuiza rezerva moleculelor nedisociate de acid. Într-o soluție a unui acid există deci două forme de hidrogen : o parte ca ioni rezultați din echilibrul ce se stabilește între cantitatea acidului ce s-a disociat și moleculele rămase nedisociate și o altă parte capabilă să apară în soluție sub formă de ioni, numai cînd echilibrul este tulburat.

Cea de a doua categorie de ioni de hidrogen, care se găsesc mascați în soluție și care formează o rezervă, determină *aciditatea potențială* a unei soluții acide. Suma ionilor de hidrogen care sînt prezenți într-o soluție și a ionilor care pot fi puși în libertate, numai după ce dispar primii, formează *aciditatea totală* sau aciditatea de neutralizare a acidului din soluție. Aciditatea actuală sau aciditatea reală a unei soluții determină reacția soluției sau a mediului și ea este măsurată de pH-ul său.

b) *Calculul concentrației H^+—ionilor și a pH-ului soluțiilor de acizi și baze.*

Aceste calcule sînt diferite, după cum avem de-a face cu soluții de acizi sau cu baze tari sau slabe.

Acizi sau baze slabe. Să presupunem că avem acidul AH, care este un acid slab, deci el este puțin disociat în ioni. El se va disocia după :

$$AH \rightleftarrows A^- + H^+$$

iar constanta de disociere va fi :

$$K_{acid} = \frac{(H^+)\,(A^-)}{(AH)}$$

În soluție vom avea cantități egale de anioni și hidrogen-ioni, deci $(A^-) = (H^+)$.

Înlocuind în relația noastră vom avea :

$$K_{acid} = k_a = \frac{(H^+)^2}{(AH)} = \frac{(A^-)^2}{(AH)}$$

de unde :

$$(H^+)^2 = k_a\,(AH) \text{ sau } (H^+) = \sqrt{k_a\,(AH)}$$

Acidul AH fiind un acid slab, înseamnă că el este foarte puțin disociat și deci nu vom face o eroare prea mare înlocuind concentrația (AH) cu însăși concentrația acidului, pe care o vom însemna cu C_a, ea reprezentînd normalitatea soluției noastre. În acest caz relația de mai sus devine :

$$(H^+) = k_a \cdot C_a \text{ sau}$$

$$(H^+) = (k_a \cdot C_a)^{\frac{1}{2}} = k_a^{\frac{1}{2}} \cdot C_a^{\frac{1}{2}}$$

Logaritmînd avem :

$$\log \cdot (H^+) = \tfrac{1}{2} \log k_a + \tfrac{1}{2} \log C_a$$

iar dacă schimbăm semnul :

$$-\log (H^+) = -\frac{1}{2}\log k_a + \frac{1}{2}\log C_a = pH$$

sau

$$pH = \frac{1}{2} pk_a - \frac{1}{2}\log C_a \qquad (1)$$

Din această relaţie se va putea afla pH-ul unei soluţii de acid slab, dacă cunoaştem normalitatea soluţiei şi constanta de disociere a acidului.

Exemplu. Se dă o soluţie normal pe zece (n/10) de acid acetic, constanta de disocierea acidului k_a fiind $1{,}8 \cdot 10^{-5}$; să se afle pH-ul soluţiei? Făcînd logaritmul lui k_a, vom avea :

$$\log \cdot k_a = \log \cdot 1{,}8 + \log \cdot 10^{-5} = 0{,}25527 - 5 = -4{,}745$$

Schimbînd semnul, vom avea :

$$-\log \cdot k_a = pk_a = 4{,}745$$

Înlocuind concentraţia acidului şi pe pk_a în relaţia (1), care ne dă pH-ul, vom avea :

$$pH = \frac{1}{2}\, 4{,}745 - \left(\frac{1}{2} \cdot -1\right) = \frac{1}{2}\, 4{,}745 + \frac{1}{2} = 2{,}37 + 0{,}5 = 2{,}87$$

În mod analog, aflăm pOH-ul bazelor, iar dacă dorim să aflăm pH-ul unei baze, valoarea pOH-ului obţinută va fi scăzută din 14.

Acizi sau baze tari. În acest caz, acidul sau baza tare este aproape complet disociată şi deci normalitatea soluţiei poate fi înlocuită cu concentraţia în ioni de hidrogen a acidului sau cu concentraţia în ioni de oxidril a bazei. Astfel, să presupunem că avem acid clorhidric n/10; se cere să aflăm care este pH-ul soluţiei? Disocierea acidului clorhidric fiind totală, putem scrie :

$$(H^+) = \frac{1}{10} N = 1.10^{-1}$$

de unde pH-ul $= -\log. 10^{-1} = 1$.

Să luăm şi cazul unei baze tari, de exemplu NaOH n/10 şi să-i calculăm pH-ul soluţiei. Vom raţiona astfel :

$$(OH^-) = \frac{1}{10} N = 1 \cdot 10^{-1}$$

de unde :

$$(H^+) = \frac{K_{H_2O}}{(OH)} = \frac{10^{-14}}{10^{-1}} = 10^{-13}$$

Aplicînd logaritmii şi schimbînd semnele, vom avea :

$$-\log \cdot (H^+) = -\log \cdot 10^{-13} = pH \text{ deci } pH = 13.$$

Principiul determinării pH-ului. pH-ul unei soluţii se determină pe două căi sigure şi comode.

— Pe cale colorimetrică, comparativă, în mod mai puțin exact; metodele colorimetrice, deși sînt mai puțin generale, sînt foarte expeditive.

— Pe cale electrometrică, în mod exact, metoda fiind însă delicată și costisitoare.

Importanța măsurării pH-ului pentru agricultură. Diferitele specii de plante se dezvoltă bine în soluri ce au anumite valori ale pH-ului; la toate plantele există limite pH în care dezvoltarea lor și recolta obținută prezintă un maximum.

Sînt plante ce se pot dezvolta foarte bine în soluri puțin acide — cartofii, porumbul, ovăzul, secara etc. — iar altele care se dezvoltă bine în soluri neacide, ca: orz, sfeclă, mazăre, fasole, grîu.

În special legumele, fructele și florile dau recolte bune, mai ales atunci cînd pH-ul solului prezintă anumite valori. Astfel:

pătlăgelele roșii și castraveții	cer	soluri	cu	pH-ul	cuprins	între	5,6 și 6,8;
spanacul	cere	soluri	cu	pH-ul	cuprins	între	6,5 și 7,5;
sfecla roșie, varza, conopida	cer	„	„	„	„	„	6,0 și 7,0;
zmeura și căpșunile	„	„	„	„	„	„	5,5 și 6,8
mărgăritarul	cere	„	„	„	„	„	4,0 și 5,0
trandafirii, crizantemele, daliile	cer	„	„	„	„	„	6,5 și 7,5
etc. etc.							

De asemenea, pH-ul joacă un rol important în păstrarea nutrețului pentru vite, în scopul ca acestea să nu-și piardă din valoarea lor nutritivă. La pH-ul 3,7 al nutrețurilor se evită descompunerea substanțelor proteice și se favorizează fermentația principală — cea lactică — împiedicîndu-se fermentațiile secundare (butirică, acetică etc.).

Nutrețurile acide se obțin prin adăugare de acizi minerali, care nu trebuie adăugați în cantități prea mari, întrucît cînd pH-ul nutrețului este sub 3, furajul este vătămător vitelor.

Prezintă de asemenea foarte mare importanță pH-ul în majoritatea industriilor agricole și alimentare, ca de exemplu în industria zahărului, a berii, a alcoolului, a drojdiei de bere etc. În aceste industrii, fermentațiile nu se produc în mod normal și produsele obținute nu sînt de bună calitate și în proporție mare, decît dacă dezvoltarea procesului fermentativ se produce între anumite valori ale pH-ului, numite valori optime.

10. DISOCIEREA HIDROLITICĂ

În foarte numeroase cazuri se observă că soluția apoasă a unei sări neutre are o reacție acidă sau alcalină, ba uneori, dacă acidul sau baza care au dat naștere sării sînt puțin solubile în apă, ei se pot chiar separa din soluție, ca o tulbureală sau ca un precipitat. Astfel, o soluție apoasă diluată de sulfat feros are o reacție acidă, datorită descompunerii acestei sări în acidul și baza ce o compun, sub acțiunea apei:

$$FeSo_4 + 2\ H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + H_2SO_4$$

Această descompunere a sărurilor neutre sub acțiunea apei, cu formarea unei soluții, care poate fi acidă sau bazică, poartă numele de hidroliză sau *disociere hidrolitică*.

Fenomenul de hidroliză a sărurilor apare deci ca inversul celui de neutralizare a acizilor cu bazele.

Experiența ne arată că se pot descompune hidrolitic numai sărurile formate din :

— acizi slabi cu baze tari, ca : Na_2S, Na_2CO_3, $CH_3—COONa$ etc.
— acizi tari cu baze slabe, ca : $FeSO_4$, $AlCl_3$, $FeCl_3$ etc.
— acizi slabi cu baze slabe, ca : $Fe(CH_3—COO)_3$ etc.

Nu se hidrolizează de loc sau nu mai foarte puțin sărurile acizilor tari cu bazele tari.

Cauza hidrolizei este acțiunea apei asupra ionilor sării dizolvate. Toate sărurile se disociază electrolitic foarte puternic, atunci cînd se dizolvă în apă. În afară de ionii lor se mai găsesc însă în soluție apoasă și ioni de hidrogen și oxidril formați prin disocierea electrolitică, slabă dar reală, a apei înșăși. În soluția apoasă a unei sări neutre vom avea deci alături de cationii C^+ și anionii A^- ai sării și ionii H^+ și OH^- ai apei, încît putem scrie, însemnînd sarea cu formula schematică AC, disocierea acestora astfel :

$$AC + H_2O \rightleftharpoons A^- + C^+ + H^+ + OH^-$$

Cînd însă dizolvăm în apă sarea unui acid slab, cum ar fi de exemplu sulfura, carbonatul sau acetatul de sodiu, anionul format (anionul sulfhidric, carbonic, acetic) are o deosebită aptitudine de a se uni cu ionii de hidrogen ai apei, deoarece se formează un acid slab (acidul sulfhidric, carbonic sau acetic), care este foarte puțin disociat, ca și apa ; anionul intră deci în acest caz în luptă cu anionul oxidril al apei, pentru posesia ionului de hidrogen. Din această cauză, concentrația în ioni de hidrogen a soluției a scăzut în raport cu aceea a ionilor de oxidril, iar soluția capătă un caracter alcalin [1].

De asemenea, cînd dizolvăm în apă sarea unui acid tare cu o bază slabă, cum ar fi de exemplu, sulfatul de fier, clorura ferică, clorura de aluminiu etc., cationul format (cationul feros, feric sau aluminic) are o deosebită aptitudine de a se uni cu ionii de oxidril ai apei, deoarece se formează în acest caz o bază slabă (hidroxid de fier sau de aluminiu), care este slab disociată ; cationul metalic intră deci în acest caz în luptă cu ionul de hidrogen al apei, pentru posesia ionului oxidril. Din această cauză, concentrația în ioni de hidrogen a soluției crește în raport cu aceea a ionilor de oxidril, iar soluția capătă un caracter acid.

În cazul cînd dizolvăm sărurile în apă avem așadar alături, atît ionii pe care îi poate forma în soluția apoasă acidul singur (A^- și H^+), cît și ionii cărora le poate da naștere baza singură (C^+ și OH^-).

Constantele de disociere K_1 și K_2 ale acidului și bazei sînt date de relațiile :

$$\frac{(A^-).(H^+)}{(AH)} = K_1 \quad \text{și} \quad \frac{(C^+).(OH^-)}{(COH)} = K_2$$

[1] Experiența arată într-adevăr că sărurile acizilor slabi cu baze tari au proprietate de a înroși fenolftaleina cînd sînt dizolvate în apă perfect neutră ; așa este cazul sulfurilor, carbonaților, cianurilor, acetaților alcalini etc.

În cazul sărurilor acizilor slabi cu baze tari K_1 este mai mic decît K_2, deoarece un acid slab este mai puțin disociat decît o bază tare. În soluție se vor găsi deci mai mulți ioni de oxidril decît de hidrogen și prin urmare soluția are o reacție bazică. Acesta este de exemplu cazul carbonatului de sodiu (Na_2CO_3), al sulfurii de sodiu Na_2S.

Într-adevăr, în cazul carbonatului de sodiu, prin dizolvare, în apă, se formează într-o reacție de echilibru următorii ioni :

$$H_2O + Na_2CO_3 \rightleftarrows Na^+ + CO_3Na^- + H^+ + OH^-$$

În aceste condiții apar deci în soluție ionii carbonatului acid de sodiu precum și ionii hidroxidului de sodiu. Cum însă carbonatul acid de sodiu are constanta de disociere mai mică decît aceea a hidroxidului de sodiu, o parte mai mare a ionilor de hidrogen se vor grupa în molecule nedisociate de carbonat acid de sodiu, din care cauză concentrația în ioni de oxidril a soluției devine mai mare decît aceea a ionilor de hidrogen. Pentru aceste motive, soluția apoasă a carbonatului de sodiu apare cu reacție alcalină.

Pentru a se scoate în evidență hidroliza alcalină a carbonatului de sodiu, reacția se formulează în felul următor ;

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + Na^+ + OH^-$$

Le fel stau lucrurile și în cazul cînd considerăm disocierea completă a carbonatului de sodiu în apă :

$$Na_2CO_3 + 2\ H_2O \rightleftarrows 2Na^+ + CO_3^{--} + 2H^+ + 2OH^-$$

În aceste condiții apar în soluție ionii acidului carbonic și aceea ai hidroxidului de sodiu. Cum însă acidul carbonic are o capacitate de disociere mai mică decît aceea a hidroxidului de sodiu, o parte mai mare a ionilor de hidrogen se vor grupa în molecule nedisociate de acid carbonic (H_2CO_3), din care cauză concentrația în ioni de oxidril a soluției crește, față de aceea a ionilor de hidrogen. Și în acest caz soluția apoasă a carbonatului de sodiu are o reacție alcalină, fenomen ce se exprimă astfel :

$$Na_2CO_3 + 2H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + 2Na^+ + 2OH^-$$

În mod asemănător se petrec lucrurile și în cazul altor săruri ale acizilor slabi cu baze tari .

Invers, în cazul sărurilor acizilor tari cu bazele slabe K_1 este mai mare decît K_2, soluția va avea în consecință o reacție acidă, ca în cazul clorurii de aluminiu ($AlCl_3$), al sulfatului feros ($FeSO_4$), al clorurii de amoniu (NH_4Cl) etc.

Într-adevăr, în cazul clorurii de amoniu, prin dizolvare în apă se formează următorii ioni :

$$NH_4Cl + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + Cl^- + H^+ + OH^-$$

În aceste condiții apar deci în soluție ionii hidroxidului de amoniu și aceia ai acidului clorhidric. Cum însă hidroxidul de amoniu are o capacitate de disociere mai mică decît aceea a acidului clorhidric, o parte mai mare a ionilor oxidril se vor grupa în molecule nedisociate de hidroxid de

amoniu, din care cauză concentrația în ioni de hidrogen a soluției va crește față de aceea a ionilor oxidril. Din această cauză, soluția apoasă a clorurii de amoniu are o reacție acidă. Hidroliza acidă a clorurii de amoniu se exprimă în felul următor.

$$NH_4Cl + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^+ + Cl^-$$

În cazul sărurilor acizilor slabi cu baze slabe, soluția poate fi neutră, acidă sau bazică, după raportul dintre constantele de disociere K_1 și K_2. Dacă de exemplu numărul ionilor de hidrogen sau de oxidril care se formează este egal, soluția va avea un caracter neutru, cu toate că hidroliza a avut loc. Acesta este cazul acetatului de amoniu, care prin dizolvare în apă formează următorii ioni :

$$CH_3 - COO\,NH_4 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + CH_3COO^- + H^+ + OH^-$$

Apar deci în acest caz în soluție ionii acidului acetic și aceea ai hidroxidului de amoniu. Cum însă acidul acetic are o capacitate de disociere comparabilă cu aceea a hidroxidului de amoniu, concentrația în ioni de hidrogen a unei soluții diluate de acetat de amoniu păstrează o reacție practic neutră, cu toată hidroliza care a avut loc.

În cazul sărurilor de acizi tari cu baze tari, soluția are un caracter neutru, deoarece K_1 și K_2 sînt aproape egale, iar în soluție se vor găsi tot atîția ioni de hidrogen cît și de oxidril, care se neutralizează reciproc, fără să predomine unii asupra celorlalți.

În rezumat deci, fenomenul de hidroliză se observă în cazul sărurilor formate din acizi și baze ale căror constante de disociere în soluție apoasă au valori diferite.

Fenomenele de hidroliză a sărurilor duc deci în general fie la un acid, fie la o bază slab disociată. Cînd componenții neionizați ai hidrolizei apar în soluție într-o proporție superioară solubilității lor în apă, ei precipită. Într-adevăr, componenții neionizați ai hidrolizei se acumulează treptat în soluție, pe măsură ce se produce hidroliza ; cînd soluția devine însă saturată, componenții neionizați ce continuă să se formeze, ies imediat din soluție, sub formă de precipitat, permițînd astfel ca hidroliza să se continue.

Astfel este cazul sulfatului feros al clorurii ferice, al clorurii de aluminiu, al clorurii stanice, al azotatului mercuros etc. În apă, ele suferă o descompunere hidrolitică — o hidroliză — dînd naștere fie unei sări bazice, fie unei baze, care precipită, fiind insolubilă, conform reacțiilor :

$$FeSO_4 + 2H_2O \rightleftarrows H_2SO_4 + Fe(OH)_2 \text{ hidroxid feros}$$

$$FeCl_3 + 2H_2O \rightleftarrows 2HCl + Fe(OH)_2Cl \text{ clorură bazică de fier}$$
la cald

$$FeCl_3 + 3H_2O \rightleftarrows 3HCl + Fe(OH)_3 \text{ hidroxid feric}$$

$$AlCl_3 + 3H_2O \rightleftarrows 3HCl + Al(OH)_3 \text{ hidroxid de aluminiu}$$

$$SnCl_4 + 4H_2O \rightleftarrows 4HCl + Sn(OH)_4 \text{ hidroxid stanic}$$

$$Hg_2(NO_3)_2 + H_2O \rightleftarrows HNO_3 + NO_3 - Hg - Hg - OH \text{ azotat bazic mercuros}$$

Dacă soluția sărurilor de mai sus este filtrată de sarea bazică sau baza insolubilă precipitată, vom constata că printr-o nouă adăugare de apă în soluție limpede filtrată, se formează o nouă cantitate de sare bazică sau de bază, care precipită, ceea ce ne arată că hidroliza nu a fost completă. Reacțiile de descompunere hidrolitică de mai sus sînt deci reacții limitate.

Sînt unele cazuri cînd, după cantitatea de apă, prin hidroliză se obțin dintr-o aceeași substanță compuși diferiți. Astfel, în cazul clorurii de bismut, sau al clorurii de antimoniu etc., după cantitatea de apă adăugată, obținem diferiți compuși; în cazul clorurii de bismut avem:

$$BiCl_3 + H_2O \rightleftharpoons BiOCl + 2HCl \text{ oxiclorură de bismut}$$
$$BiCl_3 + 2H_2O \rightleftharpoons BiOOH + 3HCl \text{ hidroxid de bismut}$$
$$BiCl_3 + 3H_2O \rightleftharpoons Bi(OH)_3 + 3HCl \text{ hidroxid de bismut.}$$

Dacă în soluția hidrolizată a uneia din sărurile de mai sus ($FeSO_4$, $FeCl_3$, $AlCl_3$, $SnCl_4$) se adaugă o cantitate din acidul corespunzător sării, tulbureala dispare, sarea bazică sau baza liberă formată și precipitată în urma hidrolizei se redizolvă, reacția petrecîndu-se de data aceasta invers, de la dreapta la stînga.

Prin urmare, fenomenele de descompunere hidrolitică sînt reversibile. Pentru ca bazele din reacțiile de mai sus să precipite complet, trebuie ca celălalt produs de hidroliză (acidul) să dispară din reacție; acest lucru se realizează neutralizînd acidul format prin hidroliză, cu ajutorul unui hidroxid sau carbonat alcalin. În aceste condiții, echilibrul este complet deplasat într-o singură direcție și anume de la stînga la dreapta, din care cauză reacția de descompunere hidrolitică devine totală, completă, cantitativă.

Sînt unele fenomene de hidroliză în care reacția este practic totală, fără intervenția vreunui agent. Avem de-a face în acest caz cu fenomene de hidroliză ireversibile; acesta este cazul de exemplu al clorurii de sulfuril sau al clorurii acidului sulfuric (SO_2Cl_2), al clorurii de nitroil sau al clorurii acidului azotic (NO_2Cl), al clorurilor și bromurilor de fosfor (PCl_3, PCl_5, PBr_3 PBr_5), al fosgenului sau al clorurii acidului carbonic ($COCl_2$) și al altor cloruri de acizi:

$$SO_2Cl_2 + 2H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 2HCl$$
$$NO_2Cl + H_2O \longrightarrow HNO_3 + HCl$$
$$PCl_3 + 3H_2O \longrightarrow H_3PO_3 + 3HCl$$
$$PCl_5 + 4H_2O \longleftarrow H_3PO_4 + 5HCl$$

În astfel de cazuri, posibilitățile de refacere a apei și deci de orientare a reacției de la dreapta la stînga nu sînt posibile, procesul devenind ireversibil, deoarece unul din termenii echilibrului și anume compusul oxigenat format își modifică profund alcătuirea și comportarea lui fizico-chimică, în sensul că nu mai sînt capabili să emită oxidril prin disociere electrolitică, ci ioni de hidrogen. Din cauza acestei modificări de comportare a unuia din cele două produse de hidroliză, unul din termenii echili-

brului trebuie considerat ca dispărut din sistem, din care cauză reacția se deplasează într-o singură direcție, devenind totală.

După cum știm, echilibrul chimic poate fi deplasat într-o singură direcție — făcînd astfel ca o reacție să devină totală —atunci cînd unul din termenii lui dispare, fie că este gazos și se dezvoltă, fie că este insolubil și se precipită, fie că este scos prin intervenția unui agent. Deplasarea echilibrului, în cazurile de hidroliză ireversibilă de mai sus, o atribuim deci tot dispariției unuia din termenii echilibrului, nu însă în urma dezvoltării gazoase, a unei precipitări, sau a scoaterii din soluție cu ajutorul unui agent, ci în urma unei modificări în structura și comportarea unuia din termenii echilibrului.

Dacă examinăm fenomenul de disociere hidrolitică în comparație cu acela al disocierii electrolitice, vom constata o deosebire categorică între aceste două fenomene și anume : în primul caz apa intervine ca un agent chimic, prin componenții săi (H^+ și OH^-), pe cînd în disocierea electrolitică, apa intervine în primul rînd ca un agent fizic de separare a ionilor existenți în molecula electrolitului.

Fenomenele de hidroliză salină, date mai sus, sînt foarte importante în natură. Datorită fenomenelor de hidroliză, mai ales a sărurilor acizilor cu bazele tari, care se găsesc prezente atît în organismul viu, cît și în solul arabil, se formează amestecuri homoionice ale unui acid sau baze cu sarea sa, care sînt capabile să disocieze acid, cînd reacția în organism sau în sol tinde să devină alcalină, și alcalin, cînd ea tinde să devină acidă. Astfel de amestecuri, care se formează pe seama sărurilor capabile să se disocieze hidrolitic, sînt capabile deci în organism sau în solul arabil să se opună oricărei schimbări bruște a reacției, acționînd ca tampon. Hidroliza mai găsește utilizări în industrie. Astfel, dacă tratăm un ester cu apă are loc următoarea reacție hidrolitică :

$$\text{ester} + \text{apă} \rightleftarrows \text{acid} + \text{alcool}$$

Acest fenomen constituie fenomenul de **saponificare**. Saponificarea se face în prezența alcalilor, aceștia avînd un dublu rol : de a cataliza reacția prin ionii de OH^- și de a salifica acidul gras rezultat cu cationii respectivi. Tot unui fenomen de hidroliză i se datorește inversiunea zaharozei, care are loc după reacția :

$$\text{zaharoză} + \text{apă} \rightleftarrows \text{glucoză} + \text{levuloză}$$

La fel, desfacerea amidonului și a altor zaharuri mai simple în monoze sînt procese hidrolitice ; în aceste cazuri, hidroliza se face în prezența acizilor, ionii acidului catalizînd reacția.

Hidroliza joacă un rol important și în determinările analitice cantitative. Astfel, carbonatul de sodiu și boraxul sînt determinați cantitativ în urma unei reacții hidrolitice, adică după numărul ionilor OH^- pe care aceste săruri îi dau în soluție. La fel, determinarea fierului, aluminiului sau cromului cînd acestea sînt împreună cu alte metale, poate fi făcută printr-o reacție de hidroliză. Fierul, aluminiul sau cromul, sub formă de

Scanned with OKEN Scanner

acetaţi în soluţii diluate şi la cald, precipită acetaţi bazici insolubili, pe cînd celelalte metale nu dau săruri insolubile :

$$FeCl_3 + 3\ CH_3 - COOH \rightleftarrows Fe(CH_3-COO)_3 + 3HCl$$

$$Fe(CH_3 - COO)_3 + 2H_2O \rightleftarrows \underset{\text{acetatul bazic de fier, insolubil}}{CH_3-COO - Fe(OH)_2} + 2CH_3 - 3COOH.$$

11. AMESTECURI HOMOIONICE, SOLUŢII TAMPON

Să considerăm de exemplu o soluţie de acid acetic. Conform legii acţiunii maselor, constanta de disociere a acestui acid se reprezintă astfel :

$$K = \frac{(CH_3-COO^-).(H^+)}{(CH_3-COOH)}$$

Dacă unei soluţii de acid acetic îi adăugăm acetat de sodiu, obţinem un amestec de doi electroliţi, avînd un ion comun. Prin această operaţie introducem în soluţie mai mulţi ioni CH_3-COO^- şi prin urmare mărim unul din termenii numărătorului din expresia de mai sus ; deoarece însă valoarea constantei K trebuie să rămînă aceeaşi, o parte a acidului acetic disociat se va reface în molecule nedisociate. Consecinţa este că numărul ionilor de hidrogen din soluţie se va micşora.

Adăugînd deci în soluţia unei electrolit un alt electrolit avînd un ion comun cu cel dintîi, se micşorează numărul ionilor necomuni din soluţie. Astfel de amestecuri ce au un ion comun poartă numele de *amestecuri homoionice.* Amestecurile homoionice sînt făcute în felul următor :

— dintr-un amestec de acid slab sau o bază slabă cu o sare cu un ion comun cu acidul sau baza slabă ;

— dintr-un amestec de acid slab sau o bază slabă cu un acid tare, respectiv o bază tare.

În general, prin adăugarea unui electrolit cu un ion comun în soluţia unui electrolit, disocierea acestuia este micşorată aşa cum am arătat mai sus.

Sînt cazuri însă cînd prin adăugarea unui electrolit cu un ion comun, disocierea nu este influenţată şi anume aceasta are loc atunci cînd cele două soluţii ce vor forma amestecul homoionic au înainte de amestecare aceeaşi concentraţie în ionul comun. În acest caz, aceste soluţii se numesc *soluţii izoionice.*

Soluţii tampon. Să luăm 1 l apă distilată (a cărui pH = 7) şi să-i adăugăm 1 cm³ H_2SO_4 n/10. În acest caz, pH-ul soluţiei scade de la 7 la 4. Dacă într-un litru apă distilată vom adăuga 1 cm³ KOH n/10, pH-ul soluţiei va creşte de la 7 la 10.

Să luăm alte două soluţii, una de clorură de sodiu şi una de acetat de amoniu. Aceste soluţii au pH-ul = 7. Să adăugăm şi la acestea 1 cm³ H_2SO_4 n/10 şi KOH n/10. La soluţia de NaCl vom constata acelaşi fenomen, scăderea pH-ului de la 7 la 4 la adăugarea de H_2SO_4 n/10 şi creşterea pH-ului de la 7 la 10 la adăugarea de KOH n/10.

Dimpotrivă, dacă adăugăm soluţiei de acetat de amoniu 1 cm³ H_2SO_4 n/10 sau 1 cm³ KOH n/10, pH-ul soluţiei variază foarte puţin, rămînînd în jurul valorii 7.

Rezistența unor soluții la variațiile pH-ului, atunci cînd se adaugă un acid sau o bază, se numește *acțiune tampon*, iar soluțiile ce au această acțiune poartă numele de *soluții tampon*.

Acțiunea tampon a unor soluții a fost descoperită de Fernbach și Hubert și studiată de Sörensen.

Sörensen definește amestecul tampon astfel: un tampon este un sistem chimic, care are proprietatea să păstreze practic constantă concentrația de ioni de hidrogen, atunci cînd soluției i se adaugă un acid sau o bază.

Soluțiile tampon sînt formate totdeauna din două substanțe, una din substanțe avînd rolul de a lega ionii de hidrogen, iar cealaltă de a da soluției ioni de hidrogen. Ele sînt formate dintr-un acid slab sau o bază slabă, amestecate cu o sare cu un ion comun acidului sau bazei.

Să însemnăm cu AH acidul slab și cu BOH baza slabă. În acest caz, o soluție tampon, formată dintr-un acid slab și o sare cu un ion comun, va putea fi reprezentată astfel:

$$AH + A^-$$

iar soluția tampon formată dintr-o bază slabă și o sare cu un ion comun bazei, astfel:

$$BOH + B^+$$

Exemple de soluții tampon, formate dintr-un acid slab și o sare cu un ion comun:

— acidul carbonic — carbonatul de sodiu:
— acidul acetic — acetatul de sodiu;
— acidul tartric — tartratul de sodiu;
— acidul lactic — lactatul de sodiu;
— acidul citric — citratul de sodiu;
— acidul boric — tetraboratul de sodiu;
— bicarbonatul de sodiu — carbonatul de sodiu.

Să introducem un acid tare (clorhidric, sulfuric etc.) într-o soluție de acid slab și o sare cu un ion comun ($AH + A^-$). În acest caz, introducem mulți ioni H^+. Ionii H^+ vor reacționa cu anionul sării, spre a da acidul slab nedisociat AH:

$$A^- + H^+ = AH$$

Acidul astfel obținut este slab, puțin disociat în ioni și deci pH-ul nu va suferi aproape nici o modificare. Dacă vom introduce o bază tare (KOH, NaOH etc.), înseamnă că vom adăuga mulți ioni OH^-. În acest caz, ionii OH^- vor reacționa cu acidul AH, neutralizînd acțiunea ionilor de oxidril adăugați, după reacția:

$$OH^- + AH \longrightarrow H_2O + A^-$$

Astfel, să presupunem că avem soluția tampon acid acetic — acetat de sodiu, la care am adăugat acid clorhidric, va avea loc deci următoarea reacție chimică:

$$HCl + CH_3 - COONa = NaCl + CH_3 - COOH$$

Scanned with OKEN Scanner

Se va forma acid acetic, puțin disociat în ioni, acidul clorhidric fiind transformat în clorură de sodiu; în consecință, concentrația în ioni H^+ rămîne aproape neschimbată, acidul acetic fiind un acid slab, ce dă puțini ioni de hidrogen în soluție.

Dacă soluției tampon acid acetic-acetat de sodiu îi adăugăm hidroxid de sodiu, reacția chimică ce va avea loc va fi:

$$NaOH + CH_3 - COOH \longrightarrow CH_3 - COONa + H_2O$$

Ionii de OH^- adăugați o dată cu hidroxidul de sodiu vor fi legați de ionii de hidrogen ai acidului acetic, astfel încît pH-ul soluției nu va varia nici în acest caz.

Exemple de soluții tampon formate dintr-o bază slabă și o sare cu un ion comun cu baza:

— hidroxidul de amoniu — acetatul de amoniu;
— hidroxidul de amoniu — clorura de amoniu etc.

Să introducem un acid tare într-o soluție tampon, formată dintr-o bază slabă și o sare cu un ion comun ($BOH + B^+$). În acest caz, introducem în soluție mulți ioni H^+, care se vor neutraliza cu ionii OH^- ai bazei și deci pH-ul soluției nu va varia:

$$BOH + H^+ = B^+ + H_2O$$

În cazul introducerii unei baze tari, ionii de oxidril introduși vor reacționa cu cationii B^+ ai sării, dînd naștere bazei BOH, care fiind slabă — puțin disociată — va trimite puțini ioni de OH^- în soluție și deci pH-ul va varia foarte puțin:

$$B^+ + OH \longrightarrow BOH$$

Soluțiile care prezintă o mare importanță pentru agricultură și industriile fermentative sînt soluțiile tampon ale fosfaților alcalini.

Știm că acidul fosforic nu este un acid tare, cum este HCl. Nefiind un acid tare, soluția sărurilor sale alcaline, în special a fosfatului terțiar, se disociază hidrolitic și capătă o reacție bazică:

$$Na_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons Na_2HPO_4 + NaOH$$

Caracterul alcalin în soluție față de unii indicatori îl manifestă chiar și fosfații secundari. În tabelul 30 se poate vedea comportarea acidului fosforic și a sărurilor sale alcaline în soluție, față de trei indicatori.

Tabelul 30

Comportarea H_3PO_4 și a sărurilor lui față de indicatori

	Metiloranjul	Turnesolul	Fenolftaleina
Acid fosforic H_3PO_4	Acid	Acid	Acid
Fosfat primar XH_2PO_4	Neutru	Acid	Acid
Fosfat secundar X_2HPO_4	Alcalin	Alcalin	Neutru
Fosfat terțiar X_3PO_4	Alcalin	Alcalin	Alcalin

Scanned with OKEN Scanner

Această comportare a fosfaților alcalini în soluție are o mare importanță chimică (analitică, fiziologică și agricolă). Într-adevăr, acești fosfați pot servi în soluție ca substanțe tampon, menținînd constantă reacția mediului, prin neutralizarea acizilor sau a bazelor ce se adaugă sau se formează într-un proces oarecare. Astfel, ei pot micșora aciditatea sau alcalinitatea provocată de intervenția unui acid sau a unei baze ; fosfatul secundar de exemplu, reacționează împotriva acidității prin disocierea lui bazică :

$$K_2HPO_4 + H_2O \rightleftarrows KH_2PO_4 + KOH$$

El poate micșora din această cauză concentrația în ioni de hidrogen a unei soluții, căreia i se adaugă un acid puternic, ca acidul clorhidric, astfel :

$$\underset{\text{foarte disociat}}{K_2HPO_4} + HCl \rightleftarrows \underset{\text{slab disociat}}{KH_2PO_4} + KCl$$

De asemenea, fosfatul primar produs reacționează împotriva alcalinității prin disocierea lui acidă :

$$KH_2PO_4 \rightleftarrows KHPO_4^- + H^+$$

El poate din această cauză să micșoreze concentrația în ioni de oxidril a unei soluții, căreia i se adaugă o bază puternică ca de exemplu hidroxidul de potasiu.

Astfel un amestec de fosfat primar și secundar are proprietatea de a forma în soluție, după împrejurări, ioni de hidrogen sau de oxidril :

$$K_2HPO_4 + H_2O \rightleftarrows KH_2PO_4 + K^+ + OH^-$$
$$KH_2PO_4 \rightleftarrows KHPO_4^- + H^+$$

Soluțiile obișnuite de acizi sau baze, cînd sînt diluate își variază foarte mult pH-ul ; astfel o soluție de HCl n/10 diluată de 10 ori își variază pH-ul de la 1 la 2, iar dacă este diluată de 100 de ori, pH-ul variază de la 1 la 3. Soluțiile tampon se diferențiază de soluțiile obișnuite de acizi și baze prin aceea că ele își variază puțin pH-ul, atunci cînd sînt diluate. Astfel, soluția tampon acid acetic-acetat de sodiu, diluată de 10 ori, își variază pH-ul numai cu 0,02 unități de pH, iar diluată de 100 de ori, cu 0,1 unități de pH.

Această proprietate de a menține aproape constantă reacția mediului este foarte importantă în biologie. Totalitatea fenomenelor biochimice, ce se petrec în organismul animal și cel vegetal, au loc sub acțiunea diastazelor, a căror acțiune optimă este legată de existența unei anumite concentrații în ioni de hidrogen a mediului. O modificare sensibilă a acestei concentrații compromite uneori mersul reacțiilor vitale și prin aceasta dezvoltarea și evoluția normală a celulei, a țesutului sau a organismului. Împotriva unei astfel de modificări, mediul — fie el sînge, limfă, medii de cultură artificială sau sol arabil — luptă prin acțiunea de tamponare pe care o poate exercita, datorită faptului că dispune de un sistem ce poate funcționa ca soluție tampon.

Scanned with OKEN Scanner

În cazul solului arabil pot da soluții tampon fosfații și carbonații din sol. Pentru carbonați, amestecul tampon aflat în sol, căruia i se datorește menținerea neschimbată a reacției solului în tot timpul nutriției vegetale, este amestecul bicarbonat-acid carbonic, precum și complexul adsorbtiv al solului. Ușurința cu care se poate menține sau modifica pH-ul solului ne va indica dacă solul respectiv este mai puternic sau mai slab tamponat. Solurile bine tamponate sînt cele mai favorabile unei bune dezvoltări a culturilor, ele rezistînd mai bine, fiind mai puțin tulburate în reacția lor sub influența diferiților agenți fizici și chimici. Astfel, adăugarea de îngrășăminte chimice lasă în sol de cele mai multe ori o cantitate de substanțe cu reacție acidă sau bazică, care modifică defavorabil proprietățile solului, dacă el nu este bine tamponat; la fel bacteriile nitrificante din sol, în urma transformărilor pe care le produc, dau solului o reacție acidă, ce va trebui neutralizată cu ajutorul substanțelor tampon din sol.

De asemenea, în industriile fermentative, care utilizează în scop industrial acțiunea microorganismelor sau enzimelor, sînt necesare soluții tampon pentru menținerea pH-ului la o anumită valoare, enzimele dezvoltîndu-se bine între anumite valori ale pH-ului.

Utilizăm soluții tampon și în determinările colorimetrice ale pH-ului, tot în scopul obținerii de soluții ale căror pH să nu varieze.

12. FENOMENE DE OXIDARE ȘI REDUCERE EXPRIMAREA LOR IONICĂ

Unirea unui element sau a unei substanțe compuse cu oxigenul poartă numele de *oxidare.*

Astfel, convertirea carbonului în oxid de carbon sau a sulfului în bioxid de sulf sînt oxidări:

$$2C + O_2 = 2CO$$
$$S + O_2 = SO_2$$

Dar aceste substanțe oxigenate sînt capabile la rîndul lor să se unească cu încă o cantitate și mai mare de oxigen, pentru a da prima bioxid de carbon, iar a doua trioxid de sulf:

$$2CO + O_2 = 2CO_2$$
$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$$

Și în acest caz avem de-a face tot cu fenomene de oxidare, deoarece substanțele inițiale — oxidul de carbon și bioxidul de sulf — s-au unit cu oxigenul, pentru a da naștere bioxidului de carbon și trioxidului de sulf, adică substanțelor mai bogate în oxigen. Într-adevăr, față de oxidul de carbon, bioxidul de carbon are un conținut mai mare în oxigen; tot astfel, față de bioxidul de sulf, trioxidul de sulf are un conținut mai mare în oxigen, după cum se poate vedea din datele de mai jos:

oxidul de carbon	conține	57,14 %	oxigen
bioxidul de carbon	„	72,81 %	„
bioxidul de sulf	„	50,00 %	„
trioxidul de sulf	„	60,00 %	„

Scanned with OKEN Scanner

Cînd un element sau o substanță compusă se unește cu oxigenul, precum și cînd o substanță oxigenată și-a mărit proporția oxigenului din moleculă, spunem că aceasta s-a oxidat.

Dar o substanță oxigenată își poate mări proporția oxigenului nu numai prin fixare de oxigen, ci și prin pierderea totală sau parțială a hidrogenului pe care-l conține; astfel, alcoolul etilic sau spirtul pur este o substanță care poate pierde hidrogen, pentru a da naștere aldehidei acetice. Această pierdere a hidrogenului poate avea loc fie prin acțiunea oxigenului, fie prin deshidrogenare, adică prin pierderea de hidrogen, conform reacțiilor:

$$CH_3-CH_2OH + O \longrightarrow H_2O + CH_3 - C\overset{O}{\underset{H}{}}$$

$$CH_3-CH_2OH \longrightarrow H_2 + CH_3 - C\overset{O}{\underset{H}{}}$$

Aldehidă acetică

Față de alcoolul etilic, aldehida acetică este o substanță mai oxidată.

O substanță se oxidează prin urmare cînd ia oxigen sau pierde hidrogen

Să examinăm constituția chimică a substanțelor care se oxidează și a celor obținute:

$C = O$ prin oxidare dă $O = C = O$

SO_2 prin oxidare dă $O = S\overset{O}{\underset{O}{}}$

Prin oxidare, elementul carbon a trecut de la forma bivalentă la forma tetravalentă, iar sulful a trecut în acest caz de la forma tetravalentă la forma hexavalentă.

Fenomenul oxidării are deci drept rezultat trecerea unui element de la o formă inferioară de combinație la o formă superioară. Ori de cîte ori un elemet trece de la o valență inferioară la una superioară, el suferă deci un fenomen de oxidare.

Trecerea unui element de la o formă inferioară de combinație la o formă superioară (oxidarea lui prin urmare) este posibilă însă nu numai prin intervenția oxigenului sau a substanțelor generatoare de oxigen, ci și prin intervenția altor elemente; acesta este de pildă cazul clorului care, introdus de exemplu în soluția unei sări feroase, cum ar fi clorura feroasă sau sulfatul feros (calaicanul), are drept efect o transformare a fierului bivalent din aceste substanțe în combinații ferice, în care fierul este trivalent;

$$2\ FeCl_2 + Cl_2 = 2\ FeCl_3$$
$$6\ FeSO_4 + 3Cl_2 = 2\ FeCl_3 + 2Fe_2(SO_4)_3$$

Scanned with OKEN Scanner

Clorura feroasă şi sulfatul feros sînt convertite în acest caz, sub acţiunea clorului, în clorură ferică şi sulfat feric. Clorul este din această cauză o substanţă capabilă să provoace fenomene de oxidare. Substanţele care pot provoca fenomene de oxidare se numesc *substanţe oxidante* sau *oxidanţi*.

După cum am văzut, din cauza afinităţii sale pentru oxigen hidrogenul poate descompune foarte multe substanţe oxigenate, pentru a le lua în total sau în parte oxigenul. Acestui fenomen i s-a dat numele de *reducere*. Acesta este cazul acţiunii de reducere (acţiunii reducătoare) pe care o are hidrogenul asupra trioxidului de sulf, pentaoxidul de azot sau bioxidul de carbon ; se obţin în acest caz, după cantitatea de hidrogen utilizată şi după condiţiile în care are loc hidrogenarea, o serie întreagă de produse şi anume :

— în cazul trioxidului de sulf

$$SO_3 + H_2 = H_2O + SO_2$$

$$SO_3 + 3H_2 = 3H_2O + S$$

— în cazul pentaoxidului de azot

$$N_2O_5 + 2H_2 = 2H_2O + N_2O_3$$

$$N_2O_5 + 5H_2 = 5H_2O + N_2$$

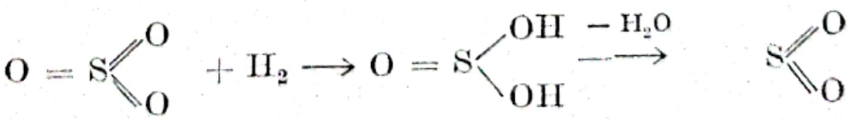
— în cazul bioxidului de carbon

$$CO_2 + H_2 = H_2O + CO$$

$$CO_2 + 2H_2 = 2H_2O + C$$

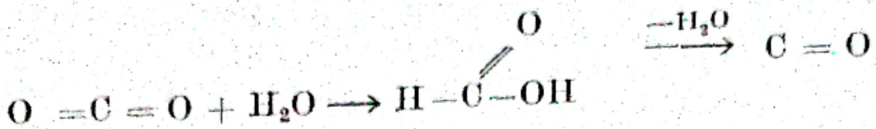
După cum se poate uşor vedea, în reacţiile de mai sus, trioxidul de sulf, pentaoxidul de azot, respectiv bioxidul de carbon, sub acţiunea hidrogenului, pot pierde în parte sau complet oxigenul lor, pentru a da naştere succesiv bioxidului de sulf şi apoi sulfului elementar, trioxidului de azot şi apoi azotului elementar, respectiv oxidului de carbon şi apoi carbonului elementar. Cînd o substanţă compusă pierde deci în parte sau complet oxigenul său spunem că ea se reduce.

Sub acţiunea hidrogenului, compuşii oxigenaţi fixează mai întîi, printr-o reacţie de adiţie, o anumită cantitate de hidrogen pe care ulterior o elimină sub formă de apă. În cazurile noastre, considerate mai sus, trioxidul de sulf de exemplu fixează mai întîi doi atomi de hidrogen, dînd naştere acidului sulfuros, care pierzînd apa trece în bioxid de sulf, substanţă mai puţin oxidată decît trioxidul de sulf, adică :



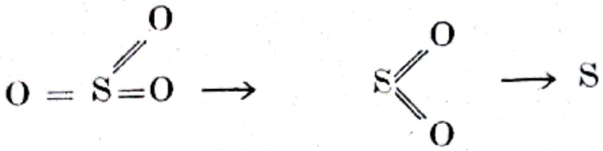
Tot astfel de exemplu bioxidul de carbon fixează doi atomi de hidrogen, dînd naştere acidului formic, care la temperatura reacţiei nu este stabil

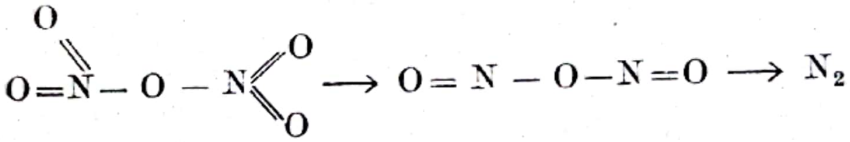
și pierde apă, dînd naștere oxidului de carbon, substanță mai puțin oxidată decît bioxidul de carbon :



Aceasta ne arată că fenomenul de reducere este legat nu numai de pierderea parțială sau totală a oxigenului pe care îl conține o substanță, ci și de însușirea ce o are acea substanță de a fixa hidrogenul. O substanță se poate deci reduce atunci cînd pierde oxigen sau cînd fixează hidrogen.

Să examinăm constituția chimică a substanțelor de mai sus care pot pierde sau au pierdut oxigen :



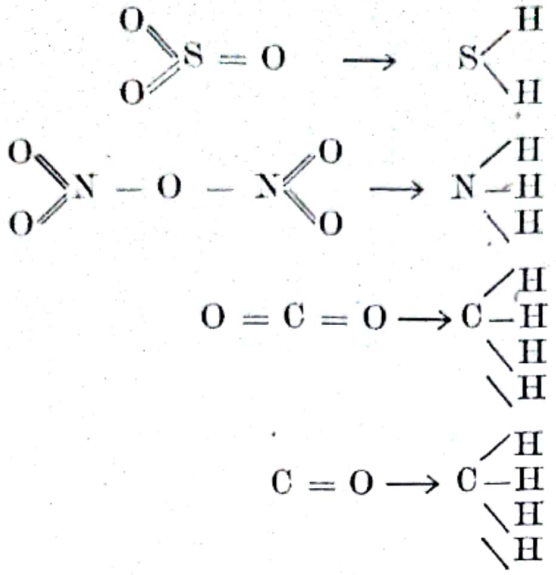


Prin pierdere de oxigen elementul carbon a trecut de la forma tetravalentă la forma bivalentă și apoi la forma elementară, azotul de la forma pentavalentă la cea trivalentă și apoi la forma elementară, iar sulful a trecut de la forma hexavalentă la forma tetravalentă și apoi la forma elementară. Fenomenul reducerii are drept rezultat trecerea unui element de la forma superioară de combinație la forma sa inferioară sau elementară.

Dar hidrogenul are afinitate nu numai pentru oxigen, ci și pentru alte elemente cu caracter metaloidic, ca : sulful, azotul, carbonul etc. Din această cauză, cînd supunem acțiunii hidrogenului substanțe oxigenate, ca trioxidul de sulf, pentaoxidul de azot, bioxidul de carbon sau oxidul de carbon, asistăm nu numai la fenomene de reacție care au drept rezultat o eliminare parțială sau totală a oxigenului, astfel cum am văzut mai sus, ci în anumite condiții asistăm chiar la o fixare a hidrogenului în locul oxigenului. Astfel, sub acțiunea hidrogenului și în anumite condiții, trioxidul de sulf, pentaoxidul de azot, bioxidul de carbon și oxidul de carbon pot da naștere unor compuși hidrogenați, complet lipsiți de oxigen, astfel :

$$SO_3 + 4H_2 = 3H_2O + H_2S$$
$$N_2O_5 + 8H_2 = 5H_2O + 2NH_3$$
$$CO_2 + 4H_2 = 2H_2O + CH_4$$
$$CO + 3H_2 = H_2O + CH_4$$

Să examinăm comparativ constituţia chimică a substanţelor care au fost supuse acţiunii reducătoare a hidrogenului şi a acelora care s-au redus :



Se constată din această examinare că fenomenul reducerii nu are drept rezultat în toate cazurile trecerea unui element de la o valenţă superioară la una inferioară, ci în unele cazuri lucrurile par a fi chiar inverse. Care este explicaţia?

După posibilitatea lor de a forma combinaţii adevărate şi stabile cu oxigenul şi hidrogenul, diferitele elemente chimice se împart în trei categorii.

— Elementele care manifestă numai caractere electropozitive, cum sînt sodiul, potasiul, calciul etc. şi care se combină numai cu oxigenul, nu şi cu hidrogenul.

— Elemente care manifestă numai caractere electronegative, cum este fluorul, şi care dă combinaţii, în condiţii obişnuite, numai cu hidrogenul, nu şi cu oxigenul.

— Elemente care manifestă atît caractere electropozitive cît şi caractere electronegative, cum este cazul tuturor elementelor numite în mod obişnuit metaloide, cu excepţia fluorului.

Pentru aceste categorii de elemente, noţiunile de oxidare şi de reducere au un sens în parte diferit şi anume :

a) Pentru elementele al căror caracter este numai electropozitiv, fenomenul oxidării are drept rezultat o creştere de valenţă, iar fenomenul de reducere o scădere a valenţei, astfel :

$$\underbrace{Fe \longrightarrow \overset{II}{FeO} \longrightarrow \overset{III}{Fe_2O_3}}_{\text{Oxidare}} \underbrace{\longrightarrow \overset{II}{FeO} \longrightarrow Fe}_{\text{Reducere}}$$

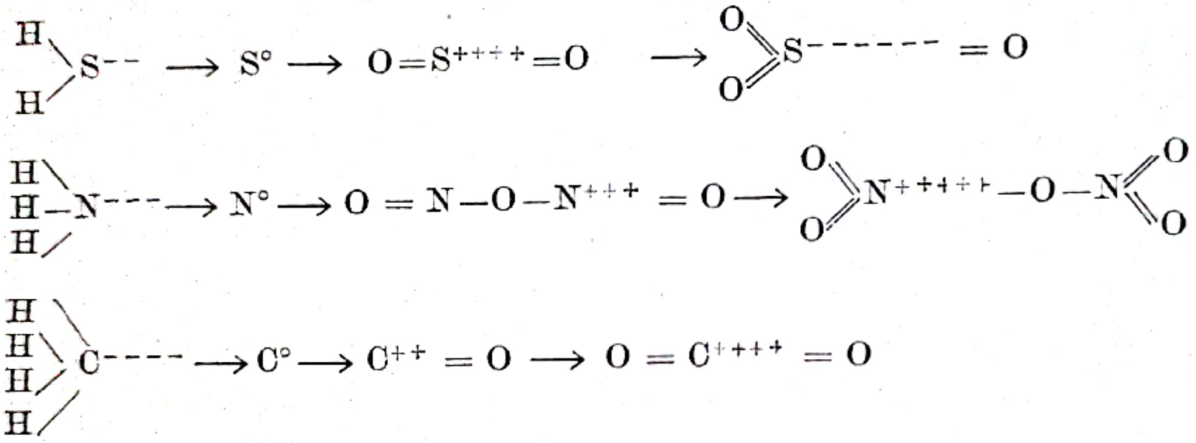
b) Pentru elementele al căror caracter este numai electronegativ, fenomenul de reducere are drept rezultat convertirea elementului într-un

compus hidrogenat, iar cel al oxidării, convertirea compusului într-o substanță elementară, astfel :

$$\underbrace{F_2 \longrightarrow HF}_{\text{Reducere}} \quad \underbrace{\longrightarrow F_2}_{\text{Oxidare}}$$

c) Pentru elementele al căror caracter este amfoter, cum sînt în realitate — cu excepția fluorului — toate elementele pe care le numim în mod obișnuit metaloide, fenomenul de oxidare are drept rezultat o creștere a valenței față de oxigen (o creștere a valenței pozitive), sau o scădere a valenței față de hidrogen (o creștere a valenței negative). În cazul sulfului, azotului și carbonului, această scădere a valenței negative sau creștere a valenței pozitive în fenomenele de oxidare este dată mai jos.

Scăderea valenței negative — Creșterea valenței pozitive



Fenomenele de reducere, cum se poate ușor înțelege, se petrec invers în aceste din urmă cazuri ; ele au drept efect o scădere a valenței pozitive sau o creștere a celei negative.

Iată prin urmare ce sens au fenomenele de oxidare și de reducere în concepția electrochimică a valenței.

Cum vom vedea mai departe, în concepția electronică, fenomenele de oxidare și reducere apar și mai simple și mai unitare încă.

Dacă încălzim bioxid de mangan (piroluzita) cu acid sulfuric concentrat are loc dezvoltare de oxigen :

$$O = Mn = O \longrightarrow Mn = O + O$$

În această reacție, piroluzita a pierdut oxigen și în același timp manganul a trecut de la forma tetravalentă la forma bivalentă ; piroluzita s-a redus prin urmare.

De fapt, în reacția de mai sus, oxidul de mangan format reacționează cu acidul sulfuric prezent și dă naștere sulfatului de mangan și apei :

$$MnO + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O$$

Cu ajutorul oxigenului dezvoltat în reacția de mai sus, bioxidul de sulf se poate oxida în trioxid de sulf :

$$SO_2 + O = SO_3$$

Reacția de oxidare a bioxidului de sulf cu ajutorul oxigenului dezvoltat de piroluzită, sub acțiunea acidului sulfuric concentrat, se poate prezenta astfel :

$$SO_2 + MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O + SO_3$$

Deci, în timp ce bioxidul de mangan se reduce pierzînd oxigen, bioxidul de sulf se oxidează cîștigînd oxigen (desigur că trioxidul de sulf nu poate rămîne singur și el se va combina cu apa).

Totdeauna fenomenele de oxidare sînt însoțite de fenomene concomitente de reducere ; ele sînt denumite în acest caz fenomene de *oxido-reducere*.

Substanțele care pot ceda oxigen se numesc *substanțe oxidante*, iar acelea care pot lua oxigen se numesc *substanțe reducătoare*. Pot ceda ușor oxigen și sînt deci din această cauză oxidanți acidul azotic, bicromatul și permanganatul de potasiu, apa oxigenată, hipocloritul de sodiu și de potasiu, precum și elementele puternic electronegative, cum sînt clorul și bromul, a căror afinitate puternică pentru hidrogen și elementele pozitive provoacă descompunerea apei cu dezvoltare de oxigen atomic foarte activ, sau convertirea ușoară a unor elemente electropozitive, trecîndu-le de la o valență mică la una mai mare ; astfel, după cum am văzut, sub acțiunea clorului, sărurile feroase sînt convertite în săruri ferice.

Au caractere reducătoare pronunțate — în afară de hidrogenul atomic în stare născîndă — și alte elemente puternic electro-pozitive, care pot lua și fixa oxigenul, cum sînt de exemplu carbonul, borul și unele metale, care au o mare afinitate pentru oxigen, precum și unele substanțe care în soluție pot fixa oxigen sau alte elemente puternic electronegative ; acesta este cazul bioxidului de sulf, oxidului de carbon, sulfatului feros etc.

Fenomene de oxidare și reducere exprimate ionic sau electronic. După cum am văzut, sub acțiunea clorului, soluția unei sări feroase, cum ar fi clorura feroasă, este convertită în sare ferică, în care caz fierul bivalent este convertit în fier trivalent, conform reacției :

$$2FeCl_2 + Cl_2 = 2\ FeCl_3$$

Spunem în acest caz că fierul a fost oxidat, deoarece el a trecut de la forma inferioară bivalentă la forma superioară trivalentă, iar clorul, care a fost capabil să provoace aceste fenomene de oxidare, este un oxidant.

Dacă examinăm mai de aproape acest fenomen de reacție, vom constata că atît pentru fier, cît și pentru clorul elementar, valența a crescut ; pentru fier, valența a crescut de la 2 la 3, iar pentru clor, de la 0 la 1. Creșterile acestor două valențe s-au făcut în două direcții opuse însă ; în cazul fierului asistăm la creșterea valenței pozitive a elementului (a valenței față de oxigen), pe cînd în cazul clorului, la

creşterea valenţei negative a elementului (a valenţei faţă de hidrogen). Zicem că fierul s-a oxidat şi clorul s-a redus. Fierul este deci o substanţă reducătoare, adică un element capabil să fixeze oxigenul sau să-şi mărească valenţa faţă de oxigen, pe cînd clorul este un oxidant, adică un element capabil să cedeze oxigen sau să-şi mărească valenţa faţă de hidrogen.

În teoria ionilor, reacţia de mai sus — din care rezultă caracterul reducător al fierului (al metalului) şi cel oxidant al clorului (al metaloidului) — se reprezintă în felul următor:

$$2(Fe^{++} + Cl^- + Cl^-) + Cl_2 = 2\ (Fe^{+++} + Cl^- + Cl^- + Cl^-)$$

Oxidarea ionului feros Fe^{++} a constat deci în mărirea sarcinii sale electrice pozitive, compensată prin apariţia de sarcini electrice negative, datorită ionizării unor molecule în prealabil nedisociate, în cazul de faţă a moleculelor de clor; suma sarcinilor electrice rămîne însă aceeaşi în cei doi membrii ai ecuaţiei chimice.

În teoria ionilor, oxidare înseamnă deci o mărire a sarcinilor pozitive ale unui element, iar reducere, o mărire a sarcinilor negative. Exprimat electronic, *oxidarea unui element înseamnă deci o pierdere de electroni, iar reducerea un cîştig de electroni.* În cazul de mai sus, ionul feros, prin oxidare, a pierdut un electron, din care cauză şi-a mărit sarcinile sale pozitive, iar atomul de clor, reducîndu-se, a cîştigat un electron şi deci o sarcină negativă.

Fenomenele de oxidare şi reducere trebuie să se producă prin urmare deodată într-o reacţie chimică, deoarece electronul, pierdut de atomul care se oxidează, trebuie să fie captat de atomul care se reduce.

Fenomenele de oxidare şi reducere apar prin urmare ca un transfer de electroni de la un atom la altul; ele se întîlnesc des şi sînt cu deosebire importante în chimia analitică şi în cea biologică.

Clorul şi ca el toate elementele care pot capta electroni sînt oxidanţi. Printre diferitele elemente, cele mai oxidante sînt acelea care se găsesc, pentru aceeaşi perioadă a sistemului lui Mendeleev, mai aproape de gazul rar[1], iar pentru aceeaşi grupă, cele care au atomul mai mic[2]. În conformitate cu aceste concluzii, elementele cele mai oxidante sînt fluorul, oxigenul şi clorul, ele fiind cele mai avide de electroni şi deci cele mai electronegative.

Fierul ca şi toate elementele care pot pierde electroni sînt reducători. Elementele, cele mai reducătoare sînt acelea care se găsesc, pentru aceeaşi perioadă, cît mai departe de gazul rar, iar pentru aceeaşi grupă, cele care au atomul cît mai mare[3].

În conformitate cu aceste concluzii, elementele cele mai reducătoare sînt metalele alcaline şi alcalino-pămîntoase (Rb, K, Na, Ra, Ba-Sr, Ca), iar dintre ele, acelea care în aceeaşi grupă au greutatea atomică

---

[1] Căci pătura electronică superficială a unui element are tendinţa de a se completa la opt electroni, cu atît mai uşor cu cît este mai completă.

[2] Căci electronul cîştigat va fi cu atît mai puternic solicitat şi reţinut, cu cît el va fi mai aproape de nucleul pozitiv al atomului.

[3] Căci uşurinţa de a pierde electroni de valenţă este cu atît mai mare, cu cît ei sînt mai departe de nucleul pozitiv al atomului

mai mare (adică franciul și cesiul din grupa I și radiul și bariul din grupa a II-a a sistemului periodic), deoarece metalele alcaline și alcalino-pămîntoase pierd cel mai ușor electroni și sînt deci cele mai electropozitive.

Dar caracterele oxidante și reducătoare ale elementelor sînt relative, cum se poate ușor înțelege. Astfel, sulful, care este combustibil, care este oxidat de oxigen pînă la acid sulfuric și care are deci un caracter reducător, ca orice element electropozitiv, este în același timp capabil să fie carburant, să oxideze metalele, cărora le poate lua electronii, pentru a forma sulfuri:

$$4\,Na + S_2 = 2\,Na_2S$$
$$2\,Fe + S_2 = 2\,FeS$$

În astfel de cazuri, sulful reacționează ca un element electronegativ.

Noțiunea de oxidare are deci un sens mai larg decît îl indică etimologia lui. Combinația oxigenului cu un element are drept rezultat o pierdere de electroni pentru acel element; această pierdere nu o provoacă numai oxigenul, ci și alte elemente, după cum am văzut și care devin astfel elemente oxidante.

Fenomene de oxidare și reducere electrolitică. După cum am văzut, în timpul electrolizei, la anod se pierd electronii iar la catod se cîștigă electroni. Astfel, de exemplu, în cazul electrolizei, acidului clorhidric avem:

$$2\,HCl \longrightarrow \begin{cases} (-)\ 2H^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2 \\ (+)\ 2\,Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2\,e^- \end{cases}$$

În fenomenul electrolizei, ionii de clor pierd deci electroni, pe care îi cîștigă ionii de hidrogen; în reacțiile electrolitice, ionul de clor trece în stare atomică și deci se oxidează. În mod cu totul general, trecerea din starea atomică în starea ionică a unui element și viceversa reprezintă un fenomen de reducere sau de oxidare, după cum are loc un cîștig sau o pierdere de electroni.

CAPITOLUL IX

STAREA COLOIDALĂ A MATERIEI

Istoric. Alchimiştii cunoşteau anumite procedee pentru obţinerea unor tincturi cu proprietăţi diferite de ale soluţiilor adevărate. Astfel, ei au preparat tincturi apoase din aur sau din sulf; tincturile de aur sau cele de trisulfură de arsen, erau utilizate în secolul al XVIII-lea, în medicină. Mai tîrziu s-au preparat soluţii din clorură de argint şi din albastru de Prusia, adică din substanţe care în mod obişnuit sînt insolubile în apă.

F r a n c e s c o S e l m i face pentru prima dată distincţia între astfel de soluţii — numite de el pseudosoluţii — şi soluţiile adevărate, arătînd unele proprietăţi caracteristice ale acestor soluţii, iar F a r a d a y — trecînd un fascicul de lumină prin astfel de tincturi — a arătat existenţa particulelor solide în pseudosoluţii.

T. G r a h a m, în anul 1861, studiază în amănunt pseudosoluţiile şi anume felul cum acestea se comportă faţă de membranele permeabile, constatînd că în cazul soluţiilor adevărate, cum ar fi soluţia de NaCl sau soluţia de zahăr, acestea trec prin membrane şi denumeşte substanţele ce formează astfel de soluţii, cristaloizi, pe cînd pseudosoluţiile, numite de el coloizi (de la colle = a lipi), nu trec prin membrane. G r a h a m credea că există substanţe cristaloide şi substanţe coloide, fapt dovedit mai tîrziu a fi greşit, întrucît orice substanţă poate forma şi soluţii adevărate şi soluţii coloide, aceasta depinzînd de felul cum substanţa se dizolvă.

Partea din chimie care se ocupă cu obţinerea şi proprietăţile substanţelor ce se află în stare coloidală poartă numele de *chimie coloidală*. Ea s-a dezvoltat şi s-a format ca ştiinţă acum 60 de ani şi a luat în ultimul timp o mare dezvoltare.

Astăzi, chimia coloidală are o importanţă mare pentru ştiinţele biologice, deoarece laptele, sîngele, proteinele, amidonul, cauciucul natural etc., deci lichidele ca şi ţesuturile animalelor şi vegetalelor sînt sisteme coloidale şi întreg procesul de nutriţie al plantelor şi animalelor este legat de starea coloidală. La fel, norii, ceaţa, pulberile, numeroase roci, transformările din sol, multe medicamente, multe produse industriale — cu deosebire cele din industria alimentară — culori, cauciuc sintetic, materialele folosite în fotografie şi cinematografie sînt substanţe

în stare coloidă. De asemenea, solul arabil ca și întreg fenomenul de schimb dintre sol și plantă are loc în sisteme coloide.

Particula coloidală. Micelul. Deosebirile dintre soluțiile coloidale și cele adevărate sînt datorite mărimii particulelor substanței ce se găsește dispersată în soluție, adică gradului de dispersiune a substanțelor din soluție; într-o soluție coloidală, particulele dispersate sînt mai mari decît într-o soluție adevărată, adică gradul lor de dispersiune este mai mic.

Dimensiunile mai mari ale particulelor coloidale se datoresc mărimii masei moleculare a substanțelor din soluție și faptului că moleculele de masă obișnuită se asociază în agregate mai mari. Într-adevăr, experiențele au arătat că în foarte multe cazuri această a doua posibilitate are loc și că se pot prepara soluții coloidale chiar cu substanțele de mărime moleculară foarte mică. Astfel, dacă se precipită în anumite condiții soluția diluată a unei sări de aluminiu, fier etc., se obțin soluții coloidale de hidroxid de aluminiu $Al(OH)_3$, de hidroxid de fier $Fe(OH)_3$ etc., în care mărimea fiecărei particule constitutive a coloidului reprezintă un agregat neregulat (o grupare de mii de molecule), iar particula coloidală de aur este constituită din unirea a milioane de molecule de aur.

Astfel de agregate au fost numite de Naegelli molecule fizice sau miceliuri.

Așadar, starea coloidală este o stare specială de agregare sau de dispersiune a materiei, în care rolul determinant îl joacă mărimea particulelor (miceliurilor) și nicidecum mărimea moleculei chimice propriu-zise; facultatea unei substanțe de a trece în stare coloidală nu depinde de constituția sa chimică.

În conformitate cu cele de mai sus, cînd o substanță se obține în stare de miceliuri spunem că s-a transformat într-un coloid. Numim deci coloid și substanțele formate dintr-o singură moleculă, cînd aceasta are proporții gigantice.

Tabelul 31

Substanțe cu molecule mari

Substanța	Originea	Greutatea moleculară	Raza moleculei în milimicroni
Proteină	Păr	35 000	2,18
Albumină	Ou de găină	34 500	2,17
Hemoglobină	Sînge de cal	68 000	Moleculele nu sînt sferice
Amandină	Migdale	208 000	3,94
Legumină	Vicia	208 000	3,96
Hemocianină	Melci	2 000 000	12,00

Cînd două substanțe se amestecă între ele, gradul de finețe al particulelor poate varia în limite foarte largi, după natura substanțelor și condițiilor experimentale. Din acest punct de vedere deosebim, după

W. Ostwald, trei stări de dispersiune a materiei, trei feluri de dispersoide și anume :

— dispersoide moleculare, cu diametrul particulelor mai mic de 1 mμ

— „ coloidale, „ „ „ cuprins între 1 și 100 mμ

— „ mecanice, „ „ „ mai mare de 100 mμ

Dispersoidele moleculare străbat hîrtia de filtru, străbat ultrafiltrul, sînt difuzibile, invizibile la microscop și la ultramicroscop, ele constituie soluțiile adevărate.

Dispersoidele coloidale străbat hîrtia de filtru, sînt reținute de ultrafiltru, nu sînt difuzibile și dializabile, sînt invizibile la microscop, dar vizibile la ultramicroscop.

Dispersoidele mecanice nu străbat hîrtia de filtru, nu sînt difuzibile, au particulele vizibile la microscop, cu lupa sau cu ochiul liber ; în această categorie intră suspensiile mari și unele emulsii.

În concluzie, după Ostwald, *un coloid este un sistem dispers eterogen, al cărui grad de dispersiune este cuprins între 1 și 100 mμ.*

Un sistem coloidal (soluție coloidală) este un sistem eterogen, format din două faze : o fază *dispersă* sau *dispersată*, formată din materia fin divizată (corespunzătoare substanței dizolvate în cazul soluțiilor adevărate) și o fază *dispersantă*, denumită și mediul de dispersiune (corespunzătoare dizolvantului, în cazul soluțiilor adevărate). Cum ambele faze pot exista sub trei stări de agregare — solidă, lichidă și gazoasă — vom putea clasifica sistemele coloidale în nouă grupe.

Tabelul 32

Clasificarea soluțiilor coloidale

	Mediul de dispersiune	Faza dispersă	Exemple
1	Solid	Solid	Sticlă colorată cu Co, Au, Cu
2	„	Lichid	Minerale cu ocluzii lichide
3	„	Gaz	„ „ „ gazoase
4	Lichid	Solid	Suspensii cu particule coloidale cuprinse între 1 și 100mμ
5	„	Lichid	Emulsii cu particule coloidale cuprinse între 1 și 100mμ
6	„	Gaz	Spume
7	Gaz	Solid	Aerosoli : fumul
8	„	Lichid	„ : ceața
9	„	Gaz	Nu se cunosc

Faptul că într-un mediu de dispersiune lichid sau gazos se pot afla particule coloidale destul de mari, care totuși să nu se depună sau să se unească între ele, în cazul cînd faza dispersă este solidă sau lichidă, sau să se degaje atunci cînd faza dispersă este un gaz, se datorește existenței în jurul fiecărei particule coloidale a unui înveliș, format din mediul de dispersiune, înveliș denumit *liosferă*. Formarea liosferei este o caracteristică a particulelor coloidale, pe care nu o găsim în cazul substanțelor ce dau naștere soluțiilor adevărate.

Scanned with OKEN Scanner

Liosfera este reținută prin forțe de atracție de particula coloidală. Cînd acest înveliș din jurul particulei coloidale este puternic reținut de particula coloidală, depunerea particulelor ce formează faza dispersă nu se va putea face, coloidul va fi cu mare greutate distrus, în acest caz avem de-a face cu un coloid *liofil*. Exemple de coloizi liofili sînt albușul de ou, gelatina dizolvată în apă, guma arabică. În genere, substanțele organice sînt coloizi liofili. Cînd liosfera este slab legată de particulă, se va putea cu ușurință distruge starea coloidală; în acest caz spunem că avem un coloid *liofob*. Exemple de coloizi liofobi: aur coloidal în apă, grafit în ulei etc. În genere sînt coloizi liofobi coloizii de natură minerală.

1. METODE DE OBȚINEREA SISTEMELOR COLOIDALE

Sistemele coloidale, ocupînd o poziție intermediară între suspensiile grosolane și soluțiile adevărate, pot fi obținute atît din fărîmițarea particulelor mai mari — cu ajutorul metodelor de dispersiune — cît și prin formare de agregate din particule mai mici — cu ajutorul metodelor de condensare.

Obținerea coloizilor liofobi se poate realiza prin două metode:

a) *Metode de dispersiune.* Suspensiile coloidale se obțin prin așa-numitele mori de coloizi, asemănătoare morilor obișnuite, cu singura deosebire că între discurile morii se introduce, pe lîngă substanța ce trebuie dispersată, și lichidul ce va forma mediul de dispersiune.

Emulsiile și aerosolii se obțin prin introducerea, sub presiune, prin tuburi capilare, în lichidul ce va forma mediul de dispersiune, a lichidului sau a gazului ce va forma faza dispersă.

Soluțiile coloidale mai pot fi obținute și folosind vibrații puternice sonore, deci prin utilizarea *ultrasunetelor*, sau prin spălarea îndelungată a unor precipitate, în care caz, prin îndepărtarea electroliților din soluție (care a ajutat la formarea precipitatului), precipitatul se fărîmițează, se dispersează și pînă la urmă particulele ajung să aibă mărimea coloizilor. Așa se întîmplă în chimia analitică, unde prin spălări repetate, la un moment dat, constatăm că precipitatul de pe hîrtia de filtru începe să treacă prin filtru, din cauza îndepărtării electrolitului din precipitat; așa se întîmplă de exemplu cu unele săruri de nichel, aluminiu, mangan etc.

b) *Metode de condensare.* Sînt cazuri cînd prin răcirea soluțiilor saturate, particulele ce vor forma faza dispersă se unesc mai multe între ele, ajungîndu-se la mărimea particulelor coloidale. Acesta este cazul formării ceții din vaporii de apă ce se află în atmosferă.

Se pot obține soluții coloidale prin condensare și atunci cînd schimbăm dizolvantul. De exemplu, dizolvăm ulei, colofoniu sau parafină în alcool. Luăm o parte din soluția astfel preparată și o introducem în lichidul ce va forma mediul de dispersiune și în care substanțele de mai sus nu se dizolvă, de exemplu, apa. Particulele de ulei, colofoniu sau parafină, care în alcool formau o soluție adevărată, în apă se vor condensa, dînd particule de mărimea coloizilor.

Scanned with OKEN Scanner

De asemenea, în foarte multe reacții chimice se obțin substanțe în stare coloidă, cum sînt o serie întreagă de reacții de reducere (obținerea aurului, argintului sau a platinei coloidale, prin reducerea sărurilor solubile cu hidrogen, alhedidă formică, hidrazină etc.) de oxidare (oxidarea hidrogenului sulfurat cu bioxid de sulf sau cu oxigen dă sulf coloidal), prin disociere termică (încălzind nicheltetracarbonilul $Ni(CO)_4$ obținem Ni și 4CO sau prin disocierea fotochimică (bromura de argint dă argint coloidal), sau prin hidroliză (Al_2S_3 sau $FeCl_3$ prin hidroliză la rece sau la cald dau hidroxid de aluminiu și hidroxid feric, ambele în stare coloidală, ca și tetraclorurile de siliciu, plumb, titan etc., care se pot hidroliza cu umiditatea aerului, dînd aerosoli, după ecuațiile):

$$Al_2S_3 + 6\,H_2O \rightleftharpoons 2\,Al(OH)_3 + 3H_2S \text{ la rece}$$
$$FeCl_3 + 3\,H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 3\,HCl \text{ la cald}$$
$$SiCl_4 + 2\,H_2O \rightleftharpoons SiO_2 + 4\,HCl \text{ cu umiditatea din aer}$$
$$PbCl_4 + 2\,H_2O \rightleftharpoons PbO_2 + 4HCl \text{ „ „ „ „}$$
$$TiCl_4 + 2\,H_2O \rightleftharpoons TiO_2 + 4\,HCl \text{ „ „ „ „}$$

Mai există și procedeul Bredig de obținere a soluțiilor coloidale, care este un procedeu mixt de dispersiune și de condensare. Acest procedeu constă în producerea unui arc voltaic între doi electrozi metalici implîntați în lichidul ce va forma mediul de dispersiune. Prin trecerea curentului electric metalul ce formează electrozii trece în soluție prin dispersiune, sub formă de particule foarte fine — sub formă de vapori — care apoi prin condensare dau naștere particulelor de mărimea coloizilor.

Obținerea coloizilor liofili nu implică folosirea de metode speciale, deoarece aceștia au deja mărimea particulelor corespunzătoare stării coloidale, din care cauză prin simpla dizolvare a acestora obținem deci soluții coloidale. Acesta este cazul soluțiilor apoase de gumă arabică, albuș de ou, agar-agar, gelatină, unele substanțe colorante, ca și soluțiile de cauciuc, nitroceluloză, acetil-celuloză, făcute cu diferiți solvenți organici.

2. PROPRIETĂȚILE SOLUȚIILOR COLOIDALE

Să preparăm în mod obișnuit o soluție de gumă arabică, de albuș de ou sau gelatină, precum și o soluție de clorură de sodiu în apă distilată. Introducem fiecare soluție în cîte o pungă formată dintr-o membrană poroasă (hîrtie pergament o băsică de porc sau o membrană de colodiu).

Lăsăm apoi aceste pungi să stea timp de 24 de ore într-un vas cu apă distilată. Dacă analizăm după acest timp apa din fiecare vas, constatăm că în cazul vasului în care a fost introdusă punga de clorură de sodiu, sarea difuzează prin membrană și se găsește în vasul exterior; ca și clorura de sodiu, prin membrană difuzează orice altă sare, acid sau bază obișnuită. Dimpotrivă, în vasele în care se introduc

pungile cu gumă arabică, albuș de ou sau gelatină, nu se constată vreun fenomen de difuziune prin membrană în apa distilată din vasele exterioare, unde nu se găsesc prezente guma arabică, albușul de ou sau gelatina.

De asemenea, dacă repetăm experiența de mai sus, punînd însă într-o singură pungă permeabilă o soluție de clorură de sodiu și gumă arabică în amestec, constatăm iarăși, după cîtva timp, că în lichidul din vasul exterior nu a trecut decît clorura de sodiu. Pe această cale putem chiar separa clorura de sodiu de guma arabică, albuș de ou etc., operație ce poartă numele de *dializă*.

Rezultă din aceste experiențe că prin porii membranei pot trece moleculele de clorură de sodiu și nu pot trece particulele de gumă arabică, albuș de ou sau gelatină; concluzia logică imediată ar fi că aceste ultime particule sînt mult mai voluminoase decît moleculele sărurilor, acizilor și bazelor obișnuite.

Această concluzie este într-adevăr verificată de experiență. Am văzut că greutatea moleculară a unei substanțe dizolvate se poate determina fie pe cale crioscopică (prin coborîrea punctului de congelare a soluției), fie pe cale ebulioscopică (prin ridicarea punctului de fierbere al soluției). Știm că în cazul metodei crioscopice, relația dintre coborîrea crioscopică și greutatea moleculară M este dată de formula:

$$M = K \cdot \frac{g}{\delta}$$

Din această relație rezultă că greutatea moleculară a unei substanțe dizolvate este cu atît mai mare, cu cît coborîrea crioscopică δ este mai mică.

În cazul soluțiilor de gumă arabică, albuș de ou, gelatină etc., experiența ne arată că punctul de congelare și tensiunea vaporilor dizolvantului sînt foarte puțin influențate de prezența acestor substanțe în soluție, de asemenea și presiunea osmotică a acestor soluții este practic nulă. Greutatea moleculară a gumei arabice, a albușului de ou, a gelatinei, apare prin urmare ca foarte mare de unde deducem că aceste substanțe se dizolvă în apă, formînd particule voluminoase, de dimensiuni relativ mari.

Această concluzie este verificată și de anumite fenomene optice, pe care le prezintă soluțiile de gelatină, gumă arabică etc. fenomene care nu apar în cazul soluțiilor obișnuite de săruri acizi sau baze. Se știe astfel că de îndată ce diametrul unei particule devine comparabil cu lungimea de undă a luminii, apar cunoscutele fenomene de difracție, particulele difractă lumina în toate direcțiile, se înconjoară de o aureolă de lumină și prezintă în cazul luminii albe cercuri difuze din toate culorile curcubeului; cînd diametrul particulelor scade sub o sutime de micron, aceste fenomene încetează și particulele devin invizibile în lumina vizibilă. Astfel, lichidele pure și soluțiile obișnuite ale sărurilor, acizilor sau bazelor sînt străbătute de lumină fără difracție, iar particulele lor constitutive nu se pot distinge la nici o mărime microscopică; lumina trece prin apă, prin alte lichide perfect pure sau prin aceste soluții, ca

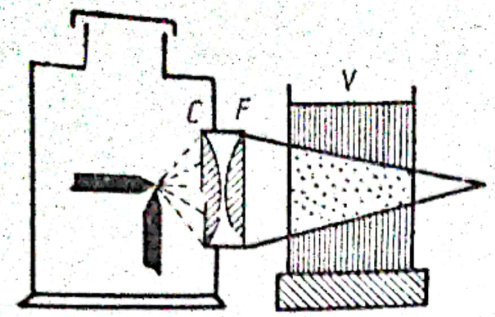


Fig. 23 — Conul lui Tyndall (după N. Glinka)

și prin vid, ele fiind optic vide. Nu tot astfel se întîmplă cu o soluție apoasă de gumă arabică, albuș de ou, sau gelatină, după cum ne arată și experiența.

De la un aparat de proiecție trimitem un mănunchi de raze paralele; punînd în drumul lor un condensator *C*, și un focar *F* în interiorul unui vas *V* ce conține un lichid pur (apă distilată, de exemplu), vom observa că în acest caz nu se poate distinge drumul razelor prin vas, lichidul pur luat nu difractă nici nu reflectă difuz lumina, ci este optic vid. Nu tot așa se întîmplă dacă în vasul *V* punem o soluție de gumă arabică, albuș de ou sau gelatină; în acest caz, drumul razelor de lumină ce străbate soluția apare ca un con luminos, iar lichidul nu este optic vid (fig. 23).

Fenomenul ce are loc în acest al doilea caz poartă numele descoperitorului care l-a descris prima dată — T y n d a l l — iar conul luminos observat se numește *conul lui Tyndall*. În fenomenul lui Tyndall, lumina este difuzată transversal pe direcția ei de propagare și este parțial polarizată. Același lucru se întîmplă cînd de exemplu lumina soarelui străbate printr-o fereastră prin aerul unei camere: acesta din urmă, fiind încărcat de pulberi, putem urmări drumul razelor, deoarece particulele solide de pulberi microscopice ce se găsesc în suspensie în aer, reflectă lumina în toate părțile. Așadar, deși limpede în aparență, o soluție de gumă arabică, de albuș de ou sau de gelatină, este în realitate optic tulbure, ea prezentînd fenomenul lui Tyndall.

Examinat cu un micriscop de mare putere (un ultramicroscop), conul lui Tyndall ne apare ca un roi de particule luminoase, înconjurate de cercuri de difracție de diferite culori și animate de mișcări neregulate (de rotație, săltare, zvîcnire etc.), numite după descoperitorul lor — B r o w n — mișcări browniene.

Iată deci o serie de caractere pe care nu le găsim la soluțiile obișnuite și pe care, în schimb, le manifestă soluțiile de gelatină, albuș de ou, gumă arabică și altele. Rezumăm aici proprietățile caracteristice ale acestor din urmă soluții:

— ele nu difuzează prin membranele poroase;
— sînt practic inactive din punct de vedere crioscopic, ebulioscopic și osmotic;
— sînt optic tulburi și prezintă fenomenul lui Tyndall;
— particulele dizolvate sînt vizibile numai la ultramicroscop și apar animate de mișcări browniene;
— sînt mai vîscoase decît soluțiile obișnuite.

Soluțiile ca cea de gumă arabică, albuș de ou sau gelatină, care se caracterizează prin proprietățile fizice de mai sus, se numesc soluții coloide sau pseudosoluții; ele sînt eterogene din punct de vedere fizic, particulele dizolvate putîndu-se distinge de dizolvant sub ultramiscroscop și se deosebesc de soluțiile obișnuite ale sărurilor, acizilor și bazelor,

care nu au proprietățile de mai sus și care se numesc soluții adevărate.

Soluțiile coloide lichide au totuși o serie de proprietăți comune cu cele adevărate. Astfel, substanța dizolvată coloidal nu se depune din soluție prin ședere (ca în cazul unei suspensii grosolane), ea trece prin filtrele obișnuite, nu însă prin ultrafiltre, particulele constitutive ale substanței dizolvate nu sînt vizibile cu ochiul liber, cu lupa sau cu microscopul etc.

Suprafața particulei coloidale (micelului). Suprafața de contact a particulei coloide cu dizolvantul este foarte mare. Ea crește invers proporțional cu mărimea particulei, astfel că pentru un volum de materie, suprafața totală pe care materia o oferă mediului înconjurător va fi cu atît mai mare, cu cît gradul de dispersiune va fi și el mai mare. Se poate vedea acest lucru din următorul exemplu dat de Ostwald. Să ne închipuim un volum de materie format dintr-o particulă unică, avînd forma cubică, cu latura de 1 cm; suprafața totală oferită mediului înconjurător de această particulă va fi de 6 cm². Dacă divizăm acest volum de materie în particule cubice cu latura din ce în ce mai mică, suprafața pe care totalitatea particulelor o oferă mediului înconjurător va crește cu gradul de diviziune, așa cum se poate vedea din tabelul 33.

Tabloul 33

Suprafața particulelor coloidale

Latura cubului	Numărul cuburilor	Suprafața totală	
1 cm	1	6 cm²	
1 mm	10^3	60 „	
0,1 mm	10^6	600 „	
0,01 m*	10^9	6000 „	
1 ·· μ	10^{12}	6 mm²	
0,1 μ	10^{15}	60 „	
0,01 *** mμ	10^{18}	600 „	Limitele suprafeței specifice a particulelor coloidale
1 mμ	10^{21}	6 000 „	
0,1 **** mμ	10^{24}	60 000 „	

Suprafața oferită mediului exterior de particulele ce formează 1 cm³ de materie se numește *suprafața specifică* și ea crește deci cu gradul de dispersiune al materiei.

Soluri și geluri coloide. Soluția sau suspensia coloidă a unei substanțe se numește sol și anume: hidrosol, cînd dizolvantul (mediul de dispersiune) este apa, alcoolsol, cînd dizolvantul este alcoolul etc.

Dacă evaporăm cu băgare de seamă (de exemplu într-un exicator cu acid sulfuric) soluția coloidă de gumă arabică, albuș de ou sau de gelatină,

* Diametrul unei leucocite
** Diametrul unui micrococus
*** Limita de vizibilitate ultramicroscopică
**** Diametrul aproximativ al moleculelor

Scanned with OKEN Scanner

obținem substanțe sub formă și de consistența unei piftii; în aceste condiții, soluția coloidă a trecut în stare de gel.

Dacă gelurilor de gumă arabică sau gelatină le vom adăuga apa pierdută și le vom supune căldurii, vom vedea că ele reiau starea de soluție (de sol); avem de-a face în acest caz cu un gel reversibil.

Unele geluri însă, cum este gelul de albuș de ou fiert, nu mai pot trece în solul corespunzător în aceste condiții; spunem că în acest caz soluția coloidală a fost coagulată cu formarea unui gel ireversibil. Această coagulare a albușului de ou se poate face nu numai prin încălzirea solului, ci și prin adăugarea de anumite substanțe, îndeosebi de electroliți. De asemenea, numeroase alte substanțe în soluție coloidă (metale, sulfuri etc.) pot fi separate de dizolvantul lor prin adăugarea de electroliți; în acest caz avem de-a face cu o coagulare sau floculare. Coagularea este diferită de fenomenul obișnuit al precipitării unei substanțe din soluția sa; într-adevăr, în coagulare, separarea substanței este completă și de cele mai multe ori ireversibilă.

Coagularea prin căldură aparține numai unor anumiți coloizi (din familia substanțelor proteice); ea este caracterizată prin ireversibilitate și se pare că nu are loc decît în prezența unei anumite cantități de ioni liberi. Într-adevăr, dacă supunem albușul de ou unei dialize repetate pentru a-l separa de săruri, el nu mai coagulează. Se pare că fenomenul coagulării prin căldură este însoțit de o condensare, cu eliminare de apă (de anhidrificare internă).

În unele cazuri, gelurile formate prin adăugare de electroliți reiau starea de sol dacă îndepărtăm, prin dializă sau prin spălare, electrolitul adăugat. În alte cazuri, gelul reintră în soluție dacă neutralizăm cu un anumit electrolit efectele substanței ce a provocat flocularea; avem de-a face în acest caz cu un fenomen de *peptizare*, opus celui de floculare.

Redizolvarea gelurilor reversibile se poate face deci prin mai multe mijloace. În particular, gelurile care se redizolvă prin simpla adăugare a dizolvantului (însoțită de o eventuală ușoară încălzire) se numesc geluri *liofile*. În această categorie intră de exemplu gelurile de gumă arabică și gelatină, care se deosebesc din acest punct de vedere de gelurile ireversibile *liofobe*, ca cele obținute prin flocularea celor mai multe soluții coloide de metale, sulfuri etc.

Gelurile liofile au o serie de proprietății caracteristice și anume:

— au pînă la un anumit punct o formă stabilă;

— au elasticitate, din care cauză își reiau forma primitivă cînd au fost ușor deformate;

— n-au structură cristalină;

— rețin în masa lor o mare cantitate de dizolvant (gelul de gelatină poate conține numai 2 % gelatină);

— conduc electricitatea.

După cum am văzut, nu totdeauna gelurile pot să reia starea de soluție, ele nefiind capabile uneori să se dizolve într-un anumit dizolvant; totuși, acest dizolvant poate pătrunde pe încetul în masa coloidului, pentru a da naștere unui gel mai voluminos. Fenomenul acesta poartă numele de *gonflarea* gelurilor.

Scanned with OKEN Scanner

Totalitatea acestor proprietăți și altele ne arată că structura gelurilor trebuie asemănată cu a unui fagure, format din rețele foarte fine de substanță coloidă, în interiorul cărora stă prins, ca într-un burete, dizolvantul (apa); adăugînd o cantitate mai mare de dizolvant, rețeaua se poate rupe și se obține în acest caz un sol.

Constituția micelului. O substanță coloidă nu este stabilă în lichidul ce o ține în suspensie, decît cînd ea se află în prezența anumitor substanțe cristaloide dizolvate în lichid, altfel ea se precipită. Într-o soluție coloidă micelurile nu plutesc deci în lichidul de dispersiune pur, ci în lichidul intermicelar, ce conține totdeauna o mică cantitate de ioni.

Dacă precipităm un coloid din soluția sau cu ajutorul unei substanțe saline și spălăm apoi bine gelul format, constatăm că precipitatul gelatinos nu va putea fi eliberat niciodată complet de electrolitul în prezența căruia s-a format. O anumită cantitate de electrolit a fost absorbită în mod ireversibil de particulele coloide. Acestei absorbții de natură particulară Van Bemmelen i-a dat numele de *adsorbție*, (acest fenomen va fi dezvoltat mai departe, avînd în vedere importanța lui practică). Fenomenul de adsorbție este strîns legat de fenomenul de adeziune; într-adevăr , știm că este foarte greu să îndepărtăm în vid resturi de vapori de apă etc. de pe pereții vaselor; suprafața solidelor reține cu intensitate, prin adeziune, gaze lichide, vapori etc., acoperindu-se cu o peliculă de o grosime moleculară de gaz sau lichid.

Intensitatea adsorbției variază, pentru o aceeași substanță, cu mărimea suprafeței și cu raza ei de curbură; ea variază de asemenea cu natura substanței adsorbite. Adsorbția este selectivă. Ea nu este însoțită nici de dizolvare, nici de vreo reacție chimică și este proporțional mult mai intensă față de urmele de substanță dizolvată decît față de marile cantități.

Micelul coloid nu constituie prin urmare o substanță pură; impuritățile ce le conține trebuie considerate însă ca o adevărată parte activă a coloidului și ele sînt constituite din ionii ce au provocat obținerea stării coloidale. Astfel, ferocianura de cupru coloidă, obținută prin acțiunea sulfatului de cupru $CuSO_4$ asupra ferocianurii de potasiu $[Fe(CN)_6]K_4$ conține în mică cantitate și ferocianură de potasiu, compoziția gelului putînd fi reprezentată prin formula $[Fe(CN)_6]Cu_2 + 0{,}18\ [Fe(CN)_6]K_4$. Tot astfel, hidrolizînd o soluție fierbinte de clorură ferică $FeCl_3$, se obține un hidrosol de hidroxid feric $Fe(OH)_3$, a cărui compoziție este aproximativ $2\ FeCl_3 + 10Fe(OH)_3$. În acest caz clorura ferică reprezintă impuritatea. Dacă însă dializăm acest hidrosol, impuritatea se elimină în parte, compoziția devenind $FeCl_3 + nFe(OH)_3$, în care n poate crește pînă la 400, mărirea micelului crescînd mereu. Mai mult chiar, cînd n este egal cu 30, lichidul intermicelar nu mai conține fier, ci numai acid clorhidric în cantitate milinormală. În același timp, stabilitatea hidrosolului scade din ce în ce, iar la un moment dat, coloidul coagulează ireversibil. Din aceste fapte rezultă în mod evident că ionul clor constituie o impuritate ce joacă un rol important în formarea micelului și a proprietăților lui.

Dacă hidrosolului de hidroxid feric de mai sus îi adăugăm mici cantităţi de sulfat de potasiu K_2SO_4, constatăm că tot clorul reţinut de micel a fost înlocuit cu o cantitate echivalentă de ioni SO_4^{--} şi că prin urmare a avut lor reacţia :

$$2\ [FeCl_3.nFe(OH)_3] + 3K_2SO_4 = [(SO_4)_3Fe_2.2nFe(OH)_2] + 6\ KCl$$

Hidroxidul feric formează nucleul inactiv al micelului,iar electrolitul (clorura ferică sau sulfatul feric) formează partea activă a micelului. Unii din ionii ce formează partea activă a micelului sînt liberi, iar ceilalţi sînt fixaţi pe micelul inactiv, formînd *granula*, ce are o sarcină electrică contrară ionilor liberi. Vom reprezenta deci micelul de hidroxid de fier conform formulei :

$$\left[\begin{matrix} n\,Fe(OH)_3 \\ Fe \end{matrix}\right]Cl_3$$

Tot astfel va fi micelul de ferocianură de cupru :

$$\left[\begin{matrix} Fe(CN)_6\ Cu_2 \\ Fe(CN)_6 \end{matrix}\right] K_4$$

Paranteza formează granula, iar atomii de clor respectiv de potasiu, sînt ioni liberi.

Proprietăţile electrice ale coloizilor. Dacă un curent electric slab străbate o substanţă coloidă, se constată uşor că particulele se îndreaptă spre catod sau anod. Acest fenomen de transport al particulelor coloide în cîmpul electric poartă numele de *electroforeză* şi este asemănător fenomenului de electroliză. El ia numele de *cataforeză* sau *anaforezã*, după cum transportul particulelor în cîmpul electric se face spre catod sau anod.

În fenomenul de electroforeză, partea vizibilă ce se deplasează în cîmpul electric este granula, care în realitate nu este altceva decît un ion foarte mare şi complex. Ca şi ionii, granulele se deplasează în cîmpul electric şi se descarcă pe electrozi. După cum încărcătura granulei este pozitivă sau negativă, coloidul va fi pozitiv sau negativ. Granula de hidroxid de fier este pozitivă, cea de ferocianură de cupru este negativă. Sînt încărcate pozitiv particulele coloide ale silicei, hidroxizilor metalici şi ale unor materii colorante (violetul de metil, albastrul de metil etc.) şi sînt încărcate negativ, particulele metalelor, sulfurilor metalice, amidonului, ale unor materii colorante (indigoul, fuxina, eozina etc.).

Unele substanţe, cum sînt cele albuminice sau proteice, au o încărcătură negativă în mediul slab alcalin şi o încărcătură pozitivă în mediul slab acid.

În cele mai multe cazuri, menţinerea micelului în soluţie se datoreşte tocmai încărcăturii sale electrice. Dovada o găsim în faptul că neutralizînd încărcătura coloidului, acesta precipită. Neutralizarea sarcinii electrice a particulei coloide se poate face fie introducînd în soluţie ioni adsorbabili de sens contrar, fie introducînd un alt coloid cu încărcătura electrică contrară ; în ambele cazuri, încărcătura coloidului fiind neutralizată, el coagulează. Puterea de coagulare a unui electrolit va fi cu

atît mai mare, cu cît sarcina electrică a ionilor săi adsorbanți este mai mare; ionii trivalenți, de exemplu, vor avea o putere de coagulare mai mare decît ionii mono- și bivalenți.

Să considerăm acum o soluție coloidă de hidroxid de fier $Fe(OH)_3$ sau mai bine de hidroxid de aluminiu $Al(OH)_3$. Acești hidroxizi au un caracter amfoter, ei se comportă cu alte cuvinte cînd ca baze slabe, cînd ca acizi slabi, după cum reacția soluției este mai acidă sau tinde să devină alcalină. În mediul acid, molecula de hidroxid de aluminiu (sau de fier) se disociază bazic, punînd adică în libertate ioni de oxidril și anume cu atît mai mulți, cu cît concentrația în ioni de hidrogen a soluției este mai mare, astfel:

$$Al(OH)_3 + H^+ \longrightarrow Al(OH)_2^+ + (OH^- + H^-)$$
$$Al(OH)_3 + 2H^+ \longrightarrow AlOH^{++} + 2(OH^- + H^+)$$
$$Al(OH)_3 + 3H^+ \longrightarrow Al^{+++} + 3(OH^- + H^+)$$

În soluție acidă, hidroxidul de aluminiu și cel de fier se comportă deci ca o bază slabă, formînd ioni de oxidril și cationi metalici sau radicali electropozitivi. În mediul acid, granula de hidroxid de aluminiu sau de fier va juca rolul de cation, iar coloidul va fi pozitiv.

Dimpotrivă, în soluție alcalină, molecula de hidroxid de aluminiu sau de fier se disociază acid, punînd în libertate ioni de hidrogen și anume cu atît mai mulți, cu cît concentrația în ioni de oxidril a soluției este mai mare, astfel:

$$Al(OH)_3 + OH^- \longrightarrow AlO(OH)_2^- + (H^+ + OH^-)$$
$$Al(OH)_3 + 2\,OH^- \longrightarrow AlO_2OH^{--} + 2(H^+ + OH^-)$$
$$Al(OH)_3 + 3\,OH^- \longrightarrow AlO_3^{---} + 3\,(H^+ + OH^-)$$

În soluție alcalină, hidroxidul de aluminiu sau de fier se comportă deci ca un acid slab, formînd în soluție ioni de hidrogen și radicali acizi electronegativi (anioni), cu atît mai mulți sau cu atît mai electronegativi, cu cît alcalinitatea soluției este mai mare, adică cu cît concentrația în ioni de hidrogen a soluției este mai mică. În mediul alcalin, granula de hidroxid va juca un rol de anion, coloidul va fi adică negativ.

Cum se poate ușor înțelege, există pentru acești coloizi amfoteri o anumită concentrație în ioni de hidrogen a soluției, pentru care disocierea lor nu are loc în nici un sens adică ei sînt electric neutri, neavînd nici un fel de sarcină electrică. Această concentrație în ioni de hidrogen, pentru care un coloid se comportă neutru, se numește *punctul izoelectric* al coloidului.

Pentru hidroxidul de aluminiu, punctul izoelectric se atinge cînd soluția are o concentrație în ioni de hidrogen corespunzătoare valorii 8,1 a pH-ului, iar pentru cel de fier, cînd soluția are o concentrație corespunzătoare valorii 7,1. Acest lucru înseamnă că pentru valori mai mici de 8,1 ale pH-ului, în cazul hidroxidului de aluminiu, respectiv pentru valori mai mici de 7,1 ale pH-ului, în cazul hidroxidului de fier, aceste substanțe se comportă ca baze, cu atît mai puternice, cu cît

concentrația în ionii de hidrogen a soluției este mai mare, adică cu cît pH-ul ei este mai mic.

La un pH ce corespunde punctului său izoelectric, un coloid nu migrează nici către catod, nici către anod. În punctul lor izoelectric, coloizii nu mai sînt capabili să formeze ioni, din care cauză ei pot chiar precipita, căci în mod general o substanță este mai solubilă cînd este capabilă să formeze ioni.

Un coloid ca și orice altă moleculă poate fi deci pozitiv sau negativ după natura mediului în care se găsește. Această proprietate ce o are un coloid sau o moleculă a oricărei alte substanțe de a fi negativ sau pozitiv este deci foarte relativă. Așa de exemplu acidul acetic $CH_3—COOH$ are un punct izoelectric deasupra căruia se comportă ca un acid și dedesubtul căruia se comportă ca o bază; în acid sulfuric concentrat de pildă, acidul acetic nu mai formează ioni de hidrogen, el fixează în schimb astfel de ioni pe seama acidului sulfuric, comportîndu-se ca o bază .

Starea coloidală se caracterizează deci prin :

— gradul particular de dispersiune a particulelor coloide;

— enorma suprafață relativă pe care o prezintă aceste particule mediului exterior;

— procesul lor de adsorbție selectivă.

Adsorbție. Dintre toate proprietățile sistemelor coloidale, cea mai importantă proprietate este adsorbția, aceasta jucînd un mare rol la formarea solurilor arabile, în fenomenele de asimilare a substanțelor nutritive, în organismul vegetal și animal etc.

Fenomenele de adsorbție sînt datorite, după cum am arătat, suprafeței mari pe care o au coloizii (ce formează faza dispersă), față de mediul de dispersiune. Fenomenul de adsorbție are loc la suprafața de contact dintre faza dispersă și mediul de dispersiune și acest fenomen constă în fixarea de către faza dispersă (a coloidului) a substanțelor ce se găsesc în mediul de dispersiune. Definiția adsorbției este : *variația concentrației la suprafața de separare dintre cele două faze și reținerea de către faza dispersă a substanțelor ce se află în mediul de dispersiune.* Substanța ce adsoarbe se numește *adsorbant*, iar substanța ce se adsoarbe se numește *adsorbtiv.*

Cînd reținerea nu se face pe suprafața fazei disperse, ci în toată masa ei, avem fenomenul de *absorbție*, iar cînd fenomenul de reținere a unei substanțe are loc și în interior și la suprafața fazei disperse, fenomenul se numește *sorbțiune.*

Între cantitatea adsorbită și cantitatea rămasă în mediul de dispersiune se stabilește totdeauna o stare de echilibru.

Adsorbția la rîndul ei este negativă atunci cînd concentrația substanței la suprafața adsorbantului este mai mică decît concentrația substanței adsorbite din mediul înconjurător și *adsorbția* este *pozitivă* cînd concentrația substanței adsorbite de adsorbant este superioară concentrației din mediul înconjurător .

Explicarea fenomenelor de adsorbție a fost dată de I. L a n g m u i r în felul următor : forțele de atracție dintre particulele ce constituie

adsorbantul, la exteriorul lui, nu sînt în totalitatea lor saturate, din care cauză forţele de atracţie radiază către exterior, adsorbind corpurile din mediul înconjurător. Adsorbţia constă deci în saturarea acestor forţe, de către moleculele ce se găsesc în mediul înconjurător.

După alţi cercetători (I. W. G i b b s), fenomenul de adsorbţie ar fi de natură fizică şi s-ar datora tensiunii superficiale. Pînă în prezent însă nu s-au găsit substanţe adsorbite numai printr-o saturare a valenţelor de la exteriorul adsorbantului sau numai prin tensiunea superficială, adsorbţia în unele cazuri fiind un fenomen mai mult de natură fizică, iar în altele mai mult de natură chimică.

În cazul adsorbţiei pe solide din soluţii, se observă două tipuri de adsorbţie : adsorbţie nepolară sau homeopolară şi adsorbţia polară sau heteropolară.

Adsorbţia nepolară este aceea în care moleculele adsorbtivului se adsorb ca atare. Se adsorb nepolar neelectroliţii, ca : alcoolii, aldehidele, cetonele, substanţele colorante etc., adsorbantul fiind cărbune, gel de silice, celuloză etc. În acest caz, toţi constituienţii ce formează adsorbtivul sînt adsorbiţi în mod egal de adsorbant.

Adsorbţia polară are loc în cazul electroliţilor şi în cazul cînd unii ioni ce formează electrolitul sînt mai mult adsorbiţi decît alţii. În locul ionului adsorbit, adsorbantul cedează în soluţie ioni de ai săi, din care cauză această adsorbţie poartă şi numele de *adsorbţie de schimb*. Adsorbanţii ce pot adsorbi polar sînt aceia care au o structură polară, adică aceea ce prezintă o reţea ionică, ca de exemplu acidul silicic, caolinul, sticla, hidroxizii metalici etc. şi adsorbirea substanţelor chimice se face prin schimb de ioni .

Fenomenele de adsorbţie prezintă un foarte mare interes practic. Colorarea fibrelor, decolorarea glucozei, a zahărului, a uleiurilor, a grăsimilor sînt bazate pe fenomenul de adsorbţie dintre produsele de mai sus şi cărbune de oase, vegetal, activ, pămînturi înalbitoare etc.

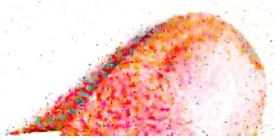
Acţiunea catalizatorilor în unele cazuri este tot un fenomen de adsorbţie : substanţele iniţiale se adsorb la suprafaţa catalizatorului, concentraţia lor creşte, rezultă o mărire a concentraţiei, de unde avem o mărire a vitezei de reacţie.

Clarificarea vinurilor cu gelatină (clei de peşte) este datorită tot unui fenomen de adsorbţie.

În vin, prin introducerea gelatinei, se provoacă formarea gelului de gelatină, care reţine prin adsorbţie particulele fine ce se găsesc în suspensie.

Îndepărtarea durităţii apei cu ajutorul permutiţiilor este un fenomen de adsorbţie polară. Permutiţii sînt silicaţi saturaţi la suprafaţă cu ioni de metal alcalin. Să însemnăm cu P radicalul unui permutit ; în acest caz, formula permutitului de sodiu va putea fi notată cu PNa. Duritatea apei se datoreşte prezenţei ionilor de calciu sau magneziu ; cînd vom introduce un permutit într-o apă dură, va avea loc următoarea reacţie de schimb :

$$2NaP + Ca^{++} \longrightarrow CaP_2 + 2Na^{+}$$



Astfel se îndepărtează calciul sau magneziul din apă, prin adsorbția de schimb, ionii de sodiu trimiși de adsorbant neinfluențînd asupra durității apei.

De asemenea, reținerea îngrășămintelor chimice de către solul arabil este un fenomen de adsorbție. Solul arabil mai conține — alături de nisip, argilă humus — și calcar ($CaCO_3$). Cînd dăm solului arabil săruri de amoniu sau de potasiu sub formă de îngrășăminte, au loc între aceste săruri și calcar fenomene de reacție care duc la formarea carbonatului de amoniu sau de potasiu.

$$CaCO_3 + 2NH_4Cl \longrightarrow (NH_4)_2CO_3 + CaCl_2$$
$$CaCO_3 + 2KCl \longrightarrow K_2CO_3 + CaCl_2$$

Dezvoltarea fenomenelor de reacție în direcția formării carbonatului de amoniu sau de potasiu devine posibilă datorită componenților poroși ai solului (argila și humusul), care manifestă intense proprietăți adsorbante, mai ales față de carbonatul de amoniu și cel de potasiu.

De asemenea, solul arabil are proprietatea de a adsorbi cu toată acțiunea dizolvantă a apei — anumite elemente minerale necesare nutriției plantei. Astfel, dacă peste o pătură de sol arabil, așezată într-o pîlnie, turnăm o soluție de amoniac sau de sare de amoniu (carbonat, sulfat, clorură etc.), vom constata că cea mai mare parte, dacă nu chiar totalitatea amoniacului, a fost reținută de sol, dispărînd din filtrat aproape complet. Aceleași fenomene de reținere au loc și în cazul potasei, dacă pătura de sol este străbătută de soluția unei sări de potasiu în apă.

Dacă spălăm cu apă distilată o pătură de sol arabil, ce a reținut în prealabil amoniac sau potasă, vom constata că apele filtrate (apele de spălare) nu conțin și deci nu extrag decît cantități minimale din amoniacul sau potasa reținută de solul arabil. Concludem deci că solul arabil fixează prin adsorbție anumite elemente necesare nutriției plantelor.

Dacă însămînțăm solul ce a adsorbit de exemplu săruri de amoniu, precum și același sol dar care nu a fost tratat cu săruri de amoniu, constatăm o recoltă superioară în solul în care s-au adăugat săruri de amoniu, față de proba martor. Concludem deci că amoniacul, ce a fost fixat de solul arabil și care nu poate fi îndepărtat prin spălarea solului, poate fi cedat plantelor.

Din cele de mai sus se desprinde următoarea concluzie importantă.

Solul arabil are proprietatea de a adsorbi și de a reține unele din elementele minerale necesare nutriției plantelor, cum sînt azotul amoniacal, potasa etc.

Solul arabil nu poate reține nitrații (formele nitrice ale azotului), aceștia putînd fi ușor spălați de apele de ploaie. Din această cauză, folosirea nitraților ca îngrășăminte trebuie să fie făcută cu socoteală, într-o anumită epocă de vegetație, pentru ca aceștia să poată fi adsorbiți de plantă și nu spălați și transportanți în interiorul pămîntului.

Cum pot folosi plantele substanțele fertilizante reținute în sol de proprietățile lui adsorbante? Materiile fertilizante (ca potasa și amoniacul), care se găsesc dizolvate în apa ce îmbibă solul arabil, nu pot fi integral adsorbite de particulele solide ale solului; rămîn în soluție tot-

deauna cantităţi foarte mici din aceste materii (0,1—3,0 mg la litru pentru fiecare element fertilizant şi anume pentru potasă, amoniac şi acid fosforic). Aceste mici cantităţi ale elementelor fertilizante, care se găsesc prezente în soluţia solului, sînt adsorbite de plante prin perii radiculari şi pe măsură ce ele dispar din soluţie, noi cantităţi trec în soluţie, pentru a se restabili echilibrul dintre sol şi soluţia lui.

Apa reprezintă prin urmare agentul de dizolvare al elementelor nutritive reţinute în particulele solide ale solului arabil; ea nu poate însă extrage decît cantităţi mici de substanţe fertilizante, dar cum acest fenomen de extracţie ce are loc din sol în soluţie se petrece în mod neîntrerupt, în măsura absorbţiei vegetale, el asigură plantei în tot timpul vegetaţiei o cantitate importantă de materii nutritive.

Pentru ce are solul arabil proprietatea de a adsorbi şi de a reţine substanţele minerale solubile? În solul arabil, materiile argiloase şi cele humice se asociază între ele formînd ceea ce se numeşte *complexul adsorbtiv al solului sau complexul adsorbtiv humo-argilos*. Acest complex de natură coloidală îmbracă şi acoperă particulele nisipoase ale solului, din care cauză oferă o foarte mare suprafaţă de contact soluţiilor din sol, condiţie foarte favorabilă fenomenelor de reacţie, ce se pot produce între aceste soluţii şi complexul coloid al solului, deci prin fenomene de adsorbţie.

Complexul coloid al solului este prin urmare un complex *adsorbtiv*. Între soluţia solului şi complexul său coloidal trebuie să aibă loc fenomene de adsorbţie, care duc la fixarea şi reţinerea anumitor elemente minerale pe acest complex, într-o proporţie cu atît mai mare, cu cît cantitatea şi gradul de dispersiune al complexului coloid sînt mai mari.

Şi cum complexul coloid al solului are un caracter acid, urmează că proprietăţile de reţinere, proprietăţile sale adsorbante se vor manifesta pentru elementele bazice din soluţia solului. Complexul coloid al solului are deci tendinţa de a fixa bazele, de a se satura cu baze.

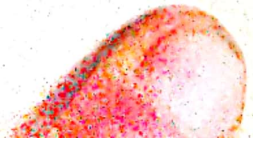
Capacitatea de saturare a solului cu baze poate fi diferită cum se poate uşor înţelege; ea depinde de proporţia în care se găsesc argila şi humusul în solul arabil, de gradul de dispersiune al acestor materii coloidale şi, în sfîrşit, de cantitatea bazelor care pot sta la dispoziţia solului.

În realitate, puterea de reţinere pe care o manifestă solul arabil nu este datorită exclusiv proprietăţilor adsorbante ale complexului său coloidal (proprietăţile de adsorbţie fizico-chimică). Solul manifestă şi o putere de reţinere mecanică, una fizică una chimică şi una biologică. Foarte importantă din punct de vedere agricol este mai ales puterea de adsorbţie fizico-chimică (puterea adsorbantă) şi puterea de reţinere chimică a solului.

3. EMULSII, SPUME, AEROSOLI ŞI PROPRIETĂŢILE LOR

Emulsiile sînt dispersiuni foarte fine, rezultate din dispersarea a două lichide nemiscibile, liofobe unul faţă de celălalt.

Dacă introducem un ulei vegetal în apă şi agităm, se obţine un lichid tulbure. Ce s-a întîmplat? Particulele de ulei s-au dispersat în apă, formîn-



du-se o emulsie de ulei în apă. După un timp oarecare, prin repaus, constatăm separarea uleiului de apă. Spunem că emulsia nu este stabilă. Dacă însă la acest amestec adăugăm hidroxid de sodiu şi agităm, obţinem o emulsie stabilă. Substanţe ca hidroxidul de sodiu, proteinele, cleiurile, săpunurile, lecitinele, hidroxidul de aluminiu, carbonatul de magneziu, care stabilizează emulsiile, se numesc *emulgatori sau agenţi emulsionanţi.*

Cum explicăm stabilizarea emulsiilor cu agenţii emulsionanţi? În cazul nostru, hidroxidul de sodiu formează cu o parte mică din ulei un săpun de sodiu, care este reţinut prin adsorbţie la suprafaţa particulelor de ulei, mărind astfel stabilitatea lioferei ce se află în jurul particulelor de ulei.

Există însă şi emulsii de apă în ulei, adică picături fine de apă ce sînt răspîndite în ulei, acesta formînd mediul de dispersiune. Aceste emulsii pot fi obţinute din emulsia de ulei în apă, cu ajutorul altor agenţi emulsionanţi, cum sînt de exemplu clorura de calciu, negrul de fum, suspensiile de parafină etc. Fenomenul de trecere a unei emulsii de ulei în apă într-una de apă în ulei poartă numele de *inversarea unei emulsii.* Inversarea unei emulsii poate fi făcută cu emulgători şi prin mijloace mecanice.

Laptele este o emulsie de grăsime în apă. Prin baterea lui se obţine untul, care este o emulsie de apă în grăsime, agentul emulsionat fiind aici cazeina. Proprietăţile emulsiilor inversate sînt contrare. Astfel, emulsiile de tipul ulei în apă conduc curentul electric, pe cînd cele de apă în ulei nu-l conduc.

Spargerea unei emulsii este un fenomen de coagulare şi, în unele cazuri, ea are loc prin repaus sau prin întrebuinţarea unor substanţe denumite *agenţi dezemulsionanţi.* Drept agenţi dezemulsionanţi se utilizează substanţe ce pot distruge învelişul protector (liosfera) din jurul particulei; spargerea poate fi făcută prin adăugarea de cantităţi din ce în ce mai crescînde de emulgător, ce dă emulsii de tipul apă în ulei într-o emulsie de tipul ulei în apă (ca de exemplu adăugînd clorură de calciu, puţină cîte puţină, într-o emulsie de tipul ulei în apă, pînă cînd dispare emulsia de tipul ulei în apă şi apare emulsia de apă în ulei) sau prin căldură, filtrare, centrifugare, sau cu ajutorul curentului electric.

Emulsiile au multe aplicaţii practice, în special la obţinerea produselor industriale. Astfel, unsorile consistente întrebuinţate ca lubrifianţi pentru maşini, ca şi culorile utilizate în pictură ca pastă sînt emulsii de apă în uleiuri, iar culorile pentru pictură sînt ulei de in fiert, la care se adaugă colorantul drept pigment. Cînd densităţile acestor două substanţe sînt mult îndepărtate, între ele, atunci uleiul din tub se va separa de pigment. Pentru a împiedica acest lucru, se adaugă o cantitate mică de apă, care se dispersează fin în amestecul de ulei şi pigment şi apa face un înveliş protector în jurul particulelor de pigment, nelăsîndu-le să se depună în ulei.

O emulsie importantă obţinută din lîna oilor, este *lanolina* din care se fabrică multe produse cosmetice; ea este o emulsie de apă în grăsime, în proporţie de 1 la 3.

Margarina este o emulsie de tipul apă în ulei, obţinută artificial dintr-un amestec de grăsimi şi uleiuri vegetale şi animale cu lapte pasteurizat şi acidifiat, emulgător fiind lecitina. Se mai adaugă clorură de sodiu, un conservant, un colorant şi extracte de vitamine. După o serie de trata-

Scanned with OKEN Scanner

mente și după maturizarea produsului, se obține o emulsie de circa 16 % apă dispersată în circa 80 % grăsime, restul fiind substanțele enumerate mai sus. O altă emulsie este maioneza, care este o emulsie de ulei vegetal în apă și oțet, emulgătorul fiind gălbenușul de ou.

Spumele sînt dispersiuni de gaze în lichide. Și în cazul spumelor trebuie adăugate substanțe ce vor stabiliza spuma, aceste substanțe numindu-se *spumanți*. Spumanții au aceeași compoziție chimică ca și emulgătorii organici și ei acționează la fel, fiind adsorbiți de particulele de gaze ce formează faza dispersă. Spumele stabile se obțin cu ajutorul spumanților coloidali, care dau bule mici și liosfere rezistente.

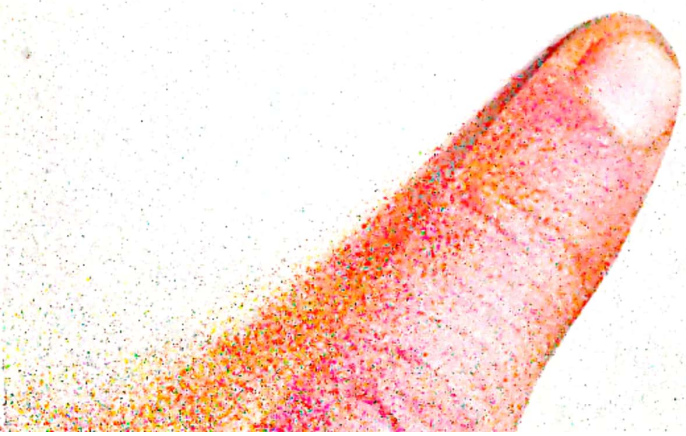
Cînd vrem să distrugem o spumă, ea se va bate sau se vor utiliza substanțe chimice numite *antispumanți*. Ca antispumnați se utilizează uleiurile.

Spumele sînt utilizate la stingerea incendiilor (spumă de bioxid de carbon), la îmbogățirea minereurilor prin flotație, precum și la obținerea berii, a vinului spumos și a șampaniei.

Sînt însă industrii unde spumele sînt dăunătoare, ca în industria zahărului, a săpunului, unde îndepărtarea spumelor formate se face sau mecanic, sau cu antispumanți (uleiuri).

Aerosolii sînt sistemele formate din mediul de dispersiune gazos, faza dispersă fiind lichidă sau solidă ; cînd faza dispersă este lichidă avem *ceața*, iar cînd este solidă, *fumul* și *praful*.

Aerosolii se pot forma prin procedee foarte diferite. După cum am văzut la metodele de preparare a coloizilor liofoli, ceața ia naștere prin răcirea vaporilor suprasaturați ; de asemenea, obținem aerosoli prin reacții fotochimice, cum este cazul pentacarbonilului de fier $Fe(CO)_5$, sau prin reacții chimice, cum este cazul reacției dintre amoniac și acid clorhidric, ambii fiind gazoși.



PARTEA a II-a

STUDIUL GENERAL AL ELEMENTELOR CHIMICE

Scanned with OKEN Scanner

PARTEA a II-a

STUDIUL GENERAL AL ELEMENTELOR CHIMICE

Scanned with OKEN Scanner

CONSIDERAȚII GENERALE

Clasificarea elementelor chimice pe baza legii periodicității proprietăților elementelor ne indică calea de urmat pentru studiul chimiei minerale.

Această clasificare ne arată că elementele chimice formează diferite grupe, că în interiorul fiecărei grupe elementele sînt legate între ele printr-o serie de caractere comune, care se modifică însă pentru fiecare element în mod progresiv, după o anumită lege. La rîndul lor, și grupele sînt legate între ele printr-o serie de caractere, care și ele se modifică în mod treptat de la o grupă la alta, tot după o anumită lege.

Aceste raporturi de interdependență între diferitele elemente ale unei grupe și între diferitele grupe de elemente, pe care le exprimă legea periodicității proprietăților elementelor, ne impun deci o anumită sistematică în studiul general al elementelor chimice.

Care este această sistematică de studiu a elementelor?

Legea periodicității a deschis drumul unui mare număr de cercetări. Cercetările întreprinse și acelea care se întreprind încă pe baza acestei legi se referă fie la prezicerea și descoperirea de noi elemente, fie la corectarea greutăților atomice ale unor elemente, fie la stabilirea limitelor inferioare și superioare ale sistemului periodic, fie la extinderea legii periodicității, fie în sfîrșit la diferitele încercări de sistematizare a elementelor chimice.

Pe baza acestei legi s-au construit și se construiesc mereu noi modele de clasificare a elementelor chimice. Toate aceste diferite modele tind să exprime cît mai real legea periodicității proprietăților elementelor.

Legea periodicității proprietăților elementelor a fost elaborată într-o epocă cînd atomul era considerat încă indivizibil. Pentru aceste motive cauzele variației periodice a proprietăților elementelor nu au putut fi stabilite decît numai după ce s-a elaborat teoria structurii electronice a atomilor. O dată cu elaborarea acestei teorii s-a putut stabili și cauza repetării în mod periodic a proprietăților elementelor. Această cauză constă în faptul că în seria elementelor dispuse în ordinea creșterii greutății lor atomice, se repetă în mod periodic procesul de construcție a noilor învelișuri exterioare de electroni. Unei subgrupe din sistemul periodic al lui Mendeleev îi aparțin totdeauna elemente ai căror atomi conțin în învelișurile lor electronice exterioare același număr de electroni. Acești atomi nu diferă mult între ei din punctul de vedere al energiei cu care sînt legați electronii exteriori cu nucleul. Astfel, de exemplu, atomii gazelor inerte

Sistemul periodic după Men

Perioada	Grupa I		Grupa II		Grupa III		Grupa IV	
	a	b	a	b	b	a	b	a
1	1 H 1,0080							
2	3 Li 6,940		4 Be 9,02			5 B 10,82		6 C 12,010
3	11 Na 22,997		12 Mg 24,32			13 Al 26,97		14 Si 28,06
4	19 K 39,096	29 Cu 63,57	20 Ca 40,08	30 Zn 65,38	21 Sc 45,10	31 Ga 69,72	22 Ti 47,90	32 Ge 72,60
5	37 Rb 85,48	47 Ag 107,880	38 Sr 87,63	48 Cd 112,41	39 Y 88,92	49 In 114,76	40 Zr 91,22	50 Sn 118,70
6	55 Cs 132,91	79 Au 197,2	56 Ba 137,36	80 Hg 200,61	57—71 pămînturi rare	81 Tl 204,39	72 Hf 178,6	82 Pb 207,21
7	87 Fr 223		88 Ra 226,05		89 Ac —		90 Th 232,12	

Elemente ale pămîn

57 La 138,92	58 Ce 140,13	59 Pr 140,92	60 Nd 144,27	61 Pm —	62 Sm 150,43	63 Eu 152,0	64 Gd 156,9

conțin toți, în afară de heliu, cîte opt electroni în învelișul lor exterior și au totdeauna valori ridicate pentru potențialul lor de ionizare; toți atomii elementelor alcaline conțin cîte un singur electron în învelișul lor exterior și au din această cauză potențialul de ionizare cel mai scăzut.

Teoria electronică ne învață prin urmare că proprietățile chimice ale atomului sînt determinate în primul rînd de numărul de electroni din învelișul exterior al acestuia [1] și în al doilea rînd de energia de legătură a acestor electroni cu nucleul [2].

Numărul de electroni din învelișul exterior determină valența elementelor, iar energia de legătură a electronilor exteriori cu nucleul determină ușurința de ionizare și deci diferența de comportare a elementelor

[1] Număr care crește de la stînga la dreapta pentru fiecare din elementele înscrise în sistemul periodic al lui Mendeleev.

[2] Energie care scade cu cît crește greutatea atomică și volumul atomic al elementelor în sistemul periodic al lui Mendeleev.

Scanned with OKEN Scanner

al elementelor
deleev

Tabelul 34

Grupa V		Grupa VI		Grupa VII		Grupa VIII			Grupa 0
b	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*				
									2 He 4,003
	7 N 14,008		8 O 16,000		9 F 19,00				10 Ne 20,183
	15 P 30,98		16 S 32,06		17 Cl 35,457				18 Ar 39,944
23 V 50,95	33 As 74,91	24 Cr 52,01	34 Se 78,96	25 Mn 54,93	35 Br 79,916	26 Fe 55,85	27 Co 58,94	28 Ni 58,69	36 Kr 83,7
41 Nb 92,91	51 Sb 121,76	42 Mo 95,95	52 Te 127,61	43 Tc —	53 J 126,92	44 Ru 101,7	45 Rh 102,91	46 Pd 106,7	54 Xe 131,3
73 Ta 180,88	83 Bi 209,00	74 W 183,92	84 Po 210	75 Re 186,31	85 At —	76 Os 19,20	77 Ic 193,1	78 Pt 195,23	86 Rn 222
91 Pa 231		92 U 238,07							

turilor rare

65 Tb 159,2	66 Dy 162,46	67 Ho 164,94	68 Er 167,2	69 Tu 169,4	70 Yb 173,04	71 Cp 174,99

înrudite, care se găsesc în aceeași grupă, diferență determinată de intensitatea caracterului electrochimic.

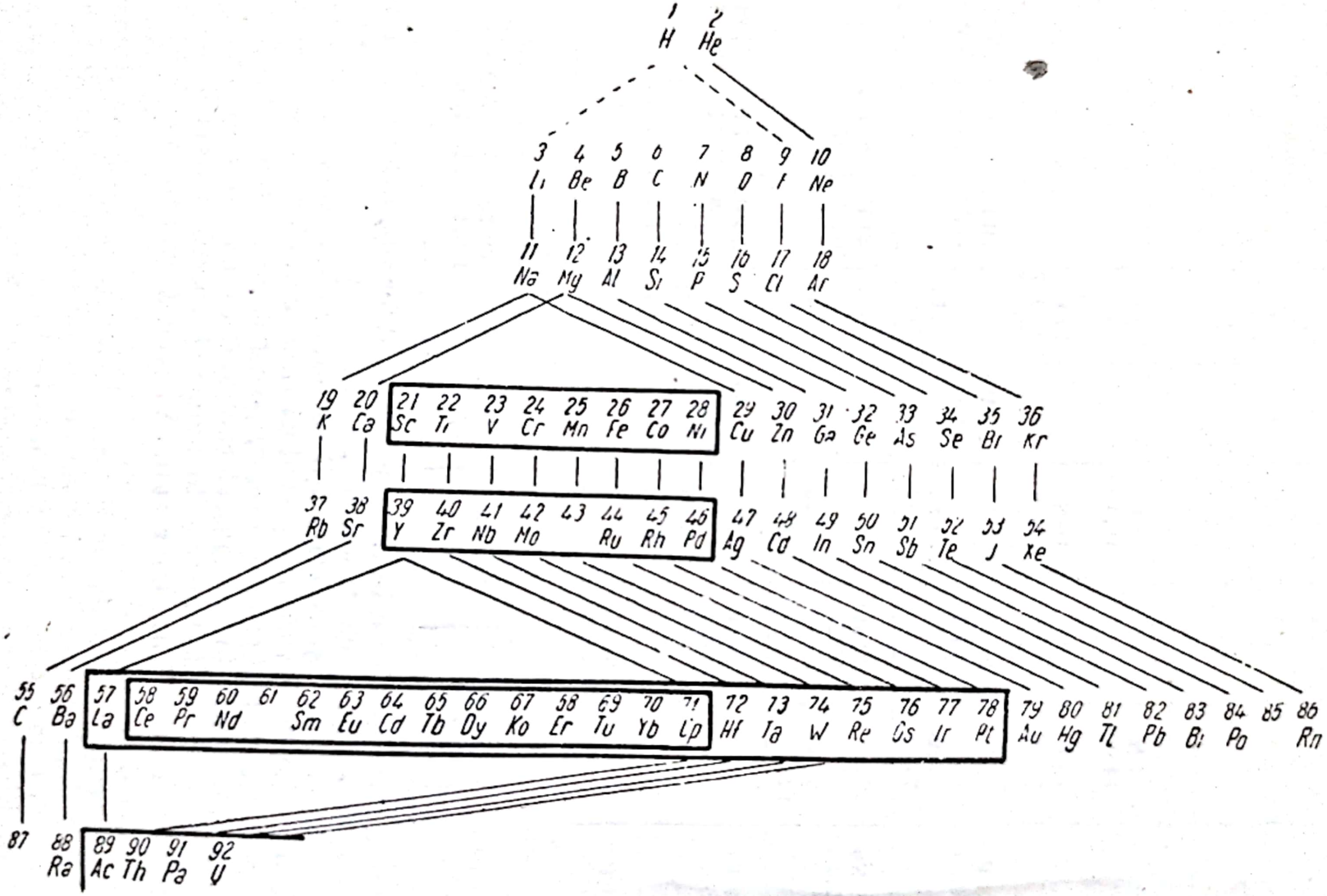
Aceste fapte și considerații au determinat apariția de noi forme mai moderne de clasificare periodică a elementelor, bazate pe structura electronică a atomilor elementelor, pe construcția straturilor de electroni ai acestora. Astfel de forme moderne de clasificare a elementelor pe baza legii periodice au fost elaborate de numeroși cercetători, ca: J. J. Thomson, N. Bohr, J. Perrin, V. Luder, B. V. Nekrasov, M. Ionescu etc.

Ansamblul cercetărilor și studiul care au determinat gruparea elementelor după construcția straturilor de electroni ai atomilor a dus la împărțirea elementelor în trei mari diviziuni.

a) Elemente *reprezentative*, formate din grupele principale (grupele *a*) ale sistemului periodic al lui Mendeleev. Caracteristic pentru elementele acestei diviziuni este faptul că includerea a cîte unui nou electron — numit

Tabelul 35

Clasificarea elementelor
după N. Bohr



distinctiv — cînd se trece de la un element la altul, are loc în stratul periferic.

b) Elemente de *tranziție*, formate din grupele secundare (subgrupele *b*) ale sistemului periodic al lui Mendeleev. Caracteristic pentru elementele acestei diviziuni este faptul că includerea a cîte unui nou electron, cînd se trece de la un element la altul, are loc în stratul al doilea de electroni, adică în stratul imediat următor stratului periferic.

c) Elemente ale *pămînturilor rare*, caracterizate prin faptul că includerea a cîte unui nou electron, cînd se trece de la un element la altul, are loc în stratul al treilea de electroni.

Această clasificare, care are la bază gruparea elementelor după construcția straturilor de electroni ai atomilor, explică și confirmă justețea legii periodicității proprietăților chimice ale elementelor.

Această clasificare a elementelor, întocmită pe baza construcției straturilor de electroni ai atomilor, este exprimată în diferite forme, în diferite modele. Dintre aceste diferite modele dăm mai jos *modelul clasic al lui Mendeleev*, *modelul Bohr* și *modelul Luder*.

După cum rezultă din tabelele 34 și 35 nici modelul clasic al lui M e n d e l e e v, nici acela al lui B o h r, nu reflectă în mod clar și simplu clasificarea elementelor după construcția stratului de electroni ai atomilor, deoarece elementele reprezentative se întrepătrund cu cele de tranziție, iar elementele pămînturilor rare sau sînt lăsate în afara clasificării sau se întrepătrund cu cele reprezentative și de tranziție. Din această cauză, în aceste modele și altele asemănătoare, clasificarea elementelor nu este justificată de construcția straturilor de electroni ai atomilor.

Modelul de clasificare al lui L u d e r este în schimb justificat de structura electronică a atomilor.

Dar nici modelul de clasificare al lui L u d e r nu arată legătura necesară dintre cele trei diviziuni văzute mai sus. Din modelul lui L u d e r rezultă însă că elementele de tranziție apar ca intermediare între cele reprezentative și cele ale pămînturilor rare. Dar acest mod de așezare a elementelor nu este just. Elementele de tranziție trebuie să fie așezate — astfel cum rezultă din modelul clasic al lui Mendeleev — între unele grupe ale elementelor reprezentative. Această concluzie devine mai evidentă și vizibilă dacă — din sistemul clasic de grupare a elementelor după Mendeleev — separăm grupele principale (subgrupele *a*) de grupele secundare (subgrupele *b*), așa cum rezultă din tabelul 37.

Prin această separare a grupelor principale de cele secundare rămîne în tabel un spațiu gol, tocmai în locul de inversiune a subgrupelor *a* și *b*. Acest spațiu gol indică deci poziția elementelor din subgrupele *b* în sistemul de clasificare periodică a elementelor.

Elementele din subgrupele *b* fac deci legătura (tranziția) dintre elementele electropozitive și mai ales dintre cele electronegative ale marii diviziuni a elementelor reprezentative. De aici rezultă și caracterul electrochimic al elementelor de tranziție, care este intermediar între acela al așa-numitelor metale și metaloide.

Elementele de tranziție trebuie deci așezate între elementele reprezentative și nu în afara lor.

Sistemul periodic după

Perioada	Nivelul energetic	ELEMENTE REPREZENTATIVE — Electronul distinctiv e în nivelul cel mai înalt								ELEMENTE — Electronul distinctiv e			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	K	**1 H 1**	**2 He 2**										
2	L	**3 Li** 1	**4 Be** 2	**5 B** 3	**6 C** 4	**7 N** 5	**8 O** 6	**9 F** 7	**10 Ne** 8				
	K	2	2	2	2	2	2	2	2				
3	M	**11** 1	**12** 2	**13** 3	**14** 4	**15** 5	**16** 6	**17** 7	**18** 8				
	L	**Na** 8	**Mg** 8	**Al** 8	**Si** 8	**P** 8	**S** 8	**Cl** 8	**Ar** 8				
	K	2	2	2	2	2	2	2	2				
4	N	**19** 1	**20** 2							**21** 2	**22** 2	**23** 2	**24** 1
	M	8	8							9	10	11	13
	L	**K** 8	**Ca** 8							**Sc** 8	**Ti** 8	**V** 8	**Cr** 8
	K	2	2							2	2	2	2
	N			3	4	5	6	7	8				
	M			**31** 18	**32** 18	**33** 18	**34** 18	**35** 18	**36** 18				
	L			8	8	8	8	8	8				
	K			**Ga** 2	**Ge** 2	**As** 2	**Se** 2	**Br** 2	**Kr** 2				
5	O	1	2							2	2	1	1
	N	8	8							9	10	12	13
	M	**37** 18	**38** 18							**39** 18	**40** 18	**41** 18	**42** 18
	L	8	8							8	8	8	8
	K	**Rb** 2	**Sr** 2							**Y** 2	**Zr** 2	**Nb** 2	**Mo** 2
	O			3	4	5	6	7	8				
	N			18	18	18	18	18	18				
	M			**49** 18	**50** 18	**51** 18	**52** 18	**53** 18	**54** 18				
	L			8	8	8	8	8	8				
	K			**In** 2	**Sn** 2	**Sb** 2	**Te** 2	**I** 2	**Xe** 2				
6	P	1	2							2			
	O	8	8							9			
	N	18	18							18			
	M	**55** 18	**56** 18							**57** 18			
	L	8	8							8			
	K	**Cs** 2	**Ba** 2							**La** 2			
	P										2	2	2
	O										10	11	12
	N										32	32	32
	M										**72** 18	**73** 18	**74** 18
	L										8	8	8
	K										**Hf** 2	**Ta** 2	**W** 2
	P			3	4	5	6	7	8				
	O			18	18	18	18	18	18				
	N			32	32	32	32	32	32				
	M			**81** 18	**82** 18	**83** 18	**84** 18	**85** 18	**86** 18				
	L			8	8	8	8	8	8				
	K			**Tl** 2	**Pb** 2	**Bi** 2	**Po** 2	2	**Rn** 2				
7	Q	1	1										
	P	8	8							2	2	2	2
	O	18	18							9	10	11	12
	N	32	32							18	18	18	18
	M	**87** 18	**88** 18							32	32	32	32
	L	8	8							**89** 18	**90** 18	**91** 18	**92** 18
	K	**Fr** 2	**Ra** 2							8	8	8	8
										Ac 2	**Th** 2	**Pa** 2	**U** 2

Scanned with OKEN Scanner

al elementelor
Luder

Tabelul 36

DE TRANZIȚIE în nivelul II după cel mai înalt						ELEMENTELE PĂMÎNTURILOR RARE Electronul distinctiv e în nivelul III după c. m înalt						
13	14	15	16	17	18	19	20	21	22—29	30	31	32
2	2	2	2	1	2							
25 13	26 14	27 15	28 16	29 18	30 18							
8	8	8	8	8	8							
Mn 2	Fe 2	Co 2	Ni 2	Cu 2	Zn 2							
2	1	1	0	1	2							
13	15	16	18	18	18							
43 18	44 18	45 18	46 18	47 18	48 18							
8	8	8	8	8	8							
Ma 2	Ru 2	Rh 2	Pd 2	Ag 2	Cd 2							
						2	2	2		2	2	2
						9	9	9		9	9	9
						19	20	21		30	31	32
						58 18	59 18	60 18	61-68	69 18	70 18	71 18
						8	8	8		8	8	8
						Ce 2	Pr 2	Nd 2		Tu 2	Yb 2	Cp 2
2	2	0	1	1	2							
13	14	17	17	18	18							
32	32	32	32	32	32							
75 18	76 18	77 18	78 18	79 18	80 18							
8	8	8	8	8	8							
Re 2	Os 2	Ir 2	Pt 2	Au 2	Hg 2							

Tabelul 37

Separarea grupelor principale de cele secundare (de elementele de tranziție) din sistemul periodic al lui Mendeleev

Perioada	Șirul	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	0
		a b	a b	a b	b a	b a	b a	b a	b	a
1	I	H^{1}								He^{2}
2	II	Li^{3}	Be^{4}	B^{5}	C^{6}	N^{7}	O^{8}	F^{9}		Ne^{10}
3	III	Na^{11}	Mg^{12}	Al^{13}	Si^{14}	P^{15}	S^{16}	Cl^{17}		Ar^{18}
4	IV	K^{19}	Ca^{20}	Sc^{21}						
	V				Ge^{32}	As^{33}	Se^{34}	Br^{35}		Kr^{36}
5	VI	Rb^{37}	Sr^{38}	Y^{39}						
	VII				Sn^{50}	Sb^{51}	Te^{52}	I^{53}		Xe^{54}
6	VIII	Cs^{55}	Ba^{56}	La^{57}						
	IX				Pb^{82}	Bi^{83}	Po^{84}	At^{85}		Rn^{86}
7	X	Fr^{87}	Ra^{88}	Ac^{89}						
1	I	Elemente metalice			Elemente metaloidice					
2	II									
3	III									
4	IV				Ti^{22}	V^{23}	Cr^{24}	Mn^{25}	Fe^{26} Co^{27} Ni^{28}	
	V	Cu^{29}	Zn^{30}	Ga^{31}						
5	VI				Zr^{40}	Nb^{41}	Mo^{42}		Ru^{44} Rh^{45} Pd^{46}	
	VII	Ag^{47}	Cd^{48}	In^{49}						
6	VIII				Hf^{72}	Ta^{73}	W^{74}	Re^{75}	Os^{76} Ir^{77} Pt^{78}	
	IX	Au^{79}	Hg^{80}	Tl^{81}						
7	X				Th^{90}	Pa^{91}	U^{92}	Np^{93}	Pu^{94} Am^{95} Cm^{96}	

Elemente intermediare (de tranziție)

Scanned with OKEN Scanner

Sistemul periodic al elementelor după structura lor electronică

Modelul Mircea Ionescu

Nivelul la care se găsesc electronii distinctivi ai atomilor este dat de indicele numărului ce exprimă diferitele perioade

Numărul perioadei	H																													He
	I a	II a	III a															IV b	V b	VI b	VII b	VIII b			I b	II b	III b	IV a	V a	VI a	VII a	VIII a
2^1	Li	Be	B																									C	N	O	F	Ne
3^1	Na	Mg	Al																									Si	P	S	Cl	Ar
4^1	K	Ca	Sc																						Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
4^2																		Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni								
5^1	Rb	Sr	Y																						Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
5^2																		Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd								
6^1	Cs	Ba	La																						Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
6^2																		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt								
6^3				Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu															
7^1	Fr	Ra																														
7^3			Ac															Th	Pa	U												

Elemente cu valență fixă *Elemente Electro-pozitive*

Elemente cu valența variabilă în mod continuu
Elemente mai ales electropozitive
Elemente de tranziție

Elemente cu valența variabilă în mod discontinu (par sau impar) *Elemente mai ales electronegative*

Elemente zero valente

Scanned with OKEN Scanner

Dacă însă cele trei diviziuni, care în clasificarea lui Luder au fost aşezate unele *după* altele, sînt dispuse unele *sub* altele, astfel cum propune Mircea Ionescu în tabelul 38, legătura de interdependenţă dintre diferitele elemente devine vizibilă şi necesară.

Aceste legături de interdependenţă dintre diferitele elemente, date de Mircea Ionescu în clasificarea de mai sus, apar ca un reflex al modificării progresive a caracterului electrochimic, în funcţie de modificarea structurii electronice a aceluiaşi înveliş. Din felul de aşezare a elementelor în modelul dat de noi rezultă următoarele concluzii.

1. Elementele de tranziţie se găsesc aşezate între elementele reprezentative şi nu în afara lor, astfel cum sînt aşezate în modelul lui Luder. Această aşezare a elementelor ne arată locul din sistemul de clasificare a elementelor după Mendeleev, unde se interpun elementele de tranziţie.

2. Elementele de tranziţie nu sînt caracterizate de faptul că au electronul distinctic pe cel de al doilea nivel energetic astfel cum s-a afirmat pînă acum. Caracteristic pentru aceste elemente de tranziţie este după Mircea Ionescu, faptul că ele au valenţa variabilă în mod continuu şi că sînt aşezate între elementele reprezentative cu valenţa fixă şi cele cu valenţa variabilă în mod discontinuu.

3. Modificarea progresivă a caracterului electrochimic în fiecare perioadă a sistemului apare ca o singură unitate şi nu ca un ansamblu de trei unităţi distinctive, rupte unele de altele, astfel cum le prezintă Luder.

4. Energia de ionizare apare astfel ca o însuşire periodică unică a elementelor.

5. Pămînturile rare formează în realitate elemente tot de tranziţie dar de un alt ordin, deoarece includerea a cîte unui electron, cînd se trece de la un element la altul, are loc pe un strat electronic şi mai adînc.

6. Elementele de tranziţie, care au toate, valenţa variabilă în mod continuu sînt grupate în sistemul de clasificare după Mircea Ionescu în trei ordine : după cum au electronul distinctiv pe primul, pe al doilea sau pe cel de al treilea nivel energetic.

Prin introducerea elementelor pămînturilor rare în sistemul de clasificare periodică a elementelor, astfel ca ele să formeze tot o perioadă, se lămuresc şi mai bine raporturile dintre diferitele elemente ale sistemului periodic. Într-adevăr, pînă în ultima vreme elementele pămînturilor rare erau aşezate fie în afara sistemului periodic, fie la un loc cu lantanul, fie în aceeaşi grupă cu lantanul, fie în perioada în care se găsea acest element. Dar toate aceste vechi aşezări nu permiteau să înţelegem comportarea elementelor pămînturilor rare în raport cu a celorlalte elemente. Prin noua aşezare dată de Mircea Ionescu, această comportare a elementelor pămînturilor rare este bine justificată. Într-adevăr, pămînturile rare, intrînd în diferitele grupe ale unei aceleiaşi perioade, vor trebui să aibă o electroafinitate variabilă, ele fiind elemente de tranziţie între lantan şi hafniu, electroafinitatea lor va trebui să varieze între valorile electroafinităţii lantanului şi hafniului. Caracterul lor electropozitiv va trebui deci să scadă de la ceriu la casiopeiu (lutețiu). Or, experienţa arată că

oxizii elementelor pămînturilor rare au o bazicitate care scade ușor de la lantan, respectiv de la ceriu la casiopeiu. Această comportare chimică a oxizilor dovedește că elementele pămînturilor rare formează o perioadă și nu o grupă, cum o cred unii autori, ca I. Palmer. Într-adevăr, dacă elementele pămînturilor rare ar forma o grupă, în sistemul de clasificare periodică a elementelor, bazicitatea oxizilor ar fi trebuit să crească în ordinea creșterii greutății atomice, de la lantan la casiopeiu și nu invers, cum o dovedesc faptele experimentale.

Elementele pămînturilor rare nu formează deci o grupă cu scandiul ytriul și lantanul, cum afirmă Palmer. Raporturile dintre bazicitatea oxizilor de scandiu, ytriu și lantan pe de o parte și a oxizilor pămînturilor rare pe de altă parte sînt următoarele: bazicitatea oxizilor crește de la scandiu la lantan pentru a scădea apoi de la lantan la casiopeiu. Ținînd seamă de aceste fapte, raporturile dintre scandiu, ytriu și lantan pe de o parte și dintre elementele pămînturilor rare pe de altă parte, sînt acelea definite în sistemul de clasificare dat de M. Ionescu și pot fi reprezentate în felul următor:

Sensul creșterii caracterului electropozitiv al elementelor în grupă

B
↓
Al
↓
Sc
↓
Y
↓

La←Ce←Pr←Nd←Pm←Sm←Eu←Gd←Tb←Dy←Er←Tu←Yb←Cp

Sensul creșterii caracterului electropozitiv al elementelor în perioadă

În acest sistem, ordonata (grupa) formează elementele pămîntoase al căror caracter electropozitiv crește o dată cu creșterea greutății atomice (de sus în jos), iar abscisa (perioada) formează elementele pămînturilor rare, al căror caracter electropozitiv scade foarte ușor o dată cu creșterea greutății atomice.

Elementele pămînturilor rare nu aparțin deci grupei a III-a, ele formează o perioadă și apar ca elemente de tranziție de ordinul al treilea, raporturile lor cu elementele grupei a III-a fiind datorite lantanului, care este un element comun, ce formează punctul de întîlnire al unei grupe cu o perioadă.

După acest sistem de clasificare, elementele chimice se grupează în două mari diviziuni: *elemente reprezentative*, caracterizate prin faptul că au electronul distinctiv în stratul periferic și *elemente de tranziție*, care se găsesc așezate între elementele reprezentative. Elementele de tranziție sînt caracterizate prin faptul că au valența variabilă în mod continuu și că electronul distinctiv poate apare atît în stratul periferic, cît și pe un strat inferior, care, după adîncimea la care se găsesc, determină gruparea lor în diferite ordine.

Spre deosebire de modelele obișnuite de clasificare periodică a elementelor, modelul dat de Mircea Ionescu indică poziția borului și aluminiului deasupra scandiului și nu deasupra galiului.

Considerațiile pentru care autorul acestui model socotește că borul și aluminiul formează o serie omoloagă cu scandiul, ytriul și lantanul și nu cu galiul, indiul și taliul, sînt următoarele.

1. Aluminiul are un caracter electropozitiv, mai puternic decît al galiului și chiar decît al indiului și taliului, din care cauză el nu poate fi așezat deasupra acestor elemente, deoarece în fiecare din grupele sistemului periodic, caracterul electropozitiv al unui element se adîncește cu cît cresc greutatea atomică și volumul atomic al elementelor din grupă.

2. Aluminiul este un element cu valența fixă, din care cauză nu poate forma o serie omoloagă cu galiul, indiul și taliul, care au valența variabilă (mono-, bi- și trivalent).

3. Așezat deasupra scandiului, ytriului și lantanului, borul și aluminiul formează o serie omoloagă, unde legea modificării caracterului electrochimic cu greutatea și volumul atomic al elementelor din aceeași grupă este respectată.

4. Scandiul, ytriul și lantanul au valența fixă, ca și aluminiul, și dau ca și acesta combinații trivalente.

5. În sistemul de clasificare periodică a elementelor (forma lungă), valoarea electroafinității aluminiului indică așezarea acestui element deasupra scandiului și nu deasupra galiului, aluminiul fiind un element cu un caracter electropozitiv mai accentuat nu numai decît al galiului, ci și decît acela al zincului, cuprului, nichelului, cobaltului, fierului etc.

Numai această așezare a aluminiului deasupra scandiului justifică existența alumino-termiei.

*

Totalitatea faptelor și considerațiilor de mai sus ne arată deci felul cum trebuie făcut studiul sistematic al elementelor. Într-adevăr, după valența lor chimică, elementele sînt grupate în sistemul dat de M i r c e a I o n e s c u în următoarele șase mari diviziuni.

1. Elemente lipsite de afinitate sau elemente zerovalente.

2. Elemente reprezentative, cu valența variabilă în mod discontinuu, unde sînt cuprinse elementele avînd mai ales un caracter electronegativ, care în ordinea scăderii acestui caracter formează următoarele grupe:

a) flor, clor, brom, iod, astatiniu;
b) oxigen, sulf, seleniu, telur, poloniu;
c) azot, fosfor, arsen, stibiu, bismut;
d) carbon, siliciu, germaniu, staniu, plumb.

3. Elemente reprezentative cu valența fixă, unde sînt cuprinse elementele cu un caracter dominant electropozitiv, care în ordinea accentuării acestui caracter formează următoarele grupe:

a) elemente pămîntoase (borul, aluminiu, scandiu, ytriu, lantan, actiniu);

b) elemente alcalino-pămîntoase (beriliu, magneziu, calciu, stronțiu, bariu, radium);

c) elemente alcaline (litiu, sodiu, potasiu, rubidiu, cesiu, franciu).

Scanned with OKEN Scanner

4. Elemente de tranziție, cu valența variabilă în mod continuu, unde intră mai ales elementele cu un caracter electropozitiv, care în ordinea accentuării acestui caracter formează următoarele ordine și grupe :

I { — galiu, indiu, taliu ;
— zinc, cadmiu, mercur ;
— cupru, argint, aur ;

II { — fier, cobalt, nichel ; } — ruteniu, rodiu, paladiu ; } — osmiu, iridiu, platin ;
— mangan, technițiu, reniu ;
— crom, molibden, wolfram, uraniu ;
— vanadiu, niobiu, tantal, protoactiniu ;
— titan, zircon, hafniu, toriu.

III { — elemente ale pămînturilor rare.

5. Elemente radioactive, unde intră elementele radioactive naturale și cele obținute artificial.

Studiul sistematic al elementelor urmează deci în această lucrare o concepție riguros științifică, ce rezultă din raporturile de interdependență ce există între elementele fiecărei grupe și între diferitele grupe ale sistemului periodic. Clasificarea elementelor în metaloide, metale și semimetale nu are o bază riguros științifică ; ea prezintă un interes istoric și are numai un anumit aspect practic.

Prin metale se înțeleg elementele care au un ansamblu de însușiri comune. Dar aceste însușiri ce caracterizează starea metalică se dezvoltă la diferitele elemente după aceleași legi pe care le regăsim în cazul modificării însușirilor tuturor elementelor. Într-adevăr, diferitele însușiri ce caracterizează starea metalică apar și se adîncesc în mod progresiv, o dată cu creșterea greutății atomice în grupe, sau o dată cu scăderea acestei greutăți în fiecare perioadă a sistemului periodic. Ele stau în directă legătură cu caracterul electrochimic al elementelor și depind de ușurința de ionizare a elementelor.

Sistemul de clasificare periodică a elementelor anihilează noțiunea de metaloid și de metal, pentru a o înlocui cu aceea de elemente, posedînd fiecare cîte două caractere electrochimice opuse, a căror intensitate este însă diferită pentru fiecare element, dar astfel alcătuită încît — în șirul elementelor așezate pentru fiecare perioadă, în ordinea creșterii greutății atomice — în măsura în care unul din caractere dispare, cel contrar se dezvoltă.

Nu mai cunoaștem deci metaloide și metale : cunoaștem însă o stare metalică a elementelor, datorită faptului că una din cele două forme, care definește caracterul antagonist electrochimic al fiecărui element, devine mai accentuată în starea elementară și prezintă un anumit interes practic.

Studiul chimic al elementelor și al compușilor lor are deci o logică și o bază riguros științifică, numai în cazul cînd el urmează legile reflectate de sistemul periodic al elementelor ; altfel el își pierde caracterul științific și devine empiric și haotic.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL I

STUDIUL ELEMENTELOR DIN GRUPELE PRINCIPALE ALE SISTEMULUI PERIODIC

ELEMENTE ZEROVALENTE

1. **Aerul atmosferic** ce înconjoară globul terestru este un amestec de substanțe gazoase dintre care azotul și oxigenul se găsesc în cantitatea cea mai mare.

Atmosfera din apropierea pămîntului se numește și *troposferă* și aici se întîlnesc trei grupe de substanțe importante : permanente, variabile și întîmplătoare. Din grupa substanțelor permanente fac parte oxigenul (20,9% în volum și 23,3% în greutate), azotul (78,16% în volum și 75,5% în greutate) și gazele inerte (0,04% în volum și 1,3% în greutate). Dintre gazele variabile, amintim vaporii de apă, bioxidul de carbon și pulberile. Cantitatea acestor gaze din aerul atmosferic depinde de condițiile locale. Conținutul în vapori de apă al troposferei variază de la cîteva procente pînă la fracțiuni de procent, fiind în strînsă legătură cu locul de pe glob și cu temperatura aerului, la creșterea temperaturii aerul avînd mai mulți vapori de apă ; iarna, conținutul de umiditate al aerului este mai mic decît vara.

Bioxidul de carbon din aer ia naștere prin arderea materiilor combustibile, prin respirația viețuitoarelor, prin putrezirea materiei organice, prin acțiunea vulcanilor și din izvoarele cu ape minerale. Datorită activității vitale a plantelor care-l absorb și a solubilității sale relativ mari în apă, conținutul în bioxid de carbon al troposferei este practic constant (0,03% în volum).

Pulberile din aer sînt constituite din particule foarte fine de substanțe minerale, cărbune, polen și bacterii. Pulberile din atmosferă au valori variabile : iarna este mai puțin praf decît vara, după ploaie sînt mai puține pulberi în atmosferă, ploaia antrenînd cu ea particulele acestor pulberi.

Din grupa substanțelor întîmplătoare care se găsesc în aer avem hidrogenul sulfurat și amoniacul în locurile unde se produce putrefacția organismelor, bioxidul de sulf în locurile unde se ard cărbuni sau minereuri ce conțin sulf, hidrogenul ce se dezvoltă din vulcani, oxizii de azot care iau naștere în urma descărcărilor electrice din atmosferă ; prin dizolvarea

lor în apa de ploaie, ele dispar aproape complet din atmosferă şi sînt duse în pămînt, unde unele joacă un important rol agricol, după cum vom vedea.

Straturile mai înalte ale atmosferei constituie *stratosfera*. În stratosferă, conţinutul în oxigen, azot şi gaze rare este diferit de conţinutul lor din atmosfera din jurul globului terestru. La înălţimi mari, stratosfera este constituită aproape numai din hidrogen.

Proprietăţile aerului. Aerul este un gaz incolor, fără miros, insipid. Un litru de aer la 0° şi 760 mm cîntăreşte 1,293 g. Se lichefiază şi se solidifică cu greutate. Fierbe la —190°. Lichefierea aerului se poate obţine prin răcirea lui, combinată cu fenomenul de detentă, adică prin trecerea aerului de la un volum mic şi o presiune mare la un volum mare şi o presiune mică. Astfel, dacă aerul comprimat pînă la 200 atmosfere este destins repede pînă la o atmosferă, temperatura lui scade cu 50°. Repetînd operaţia de detentă se poate ajunge pînă la temperatura lui de lichefiere.

Corpurile introduse în aer lichid au alte proprietăţi decît în aerul obişnuit. Astfel, sulful, din galben devine alb, soluţia violet a iodului în cloroform devine galbenă, zincul, staniul devin casante, plumbul devine sonor, o minge devine casantă ca sticla, iar mercurul, alcoolul, bioxidul de sulf, bioxidul de carbon devin solide. Reacţiile chimice în aer lichid se produc cu o viteză de reacţie mult mai mică, cu excepţia reacţiilor în care se produc arderi.

Aerul lichid este mai bogat în oxigen decît aerul atmosferic; compoziţia lui este de circa 54% oxigen, 44% azot şi 2% gaze inerte, aceasta datorită punctelor de fierbere diferite ale acestor elemente, precum şi faptului că prin păstrarea aerului lichid, primul care se evaporă este azotul, el îmbogăţindu-se în oxigen. Din această cauză, substanţele ce pot să ardă, în aer lichid ard mai repede şi mai energic. Astfel, vata arde cu explozie, ţigara aprinsă arde sub forma unui foc bengal, iar o peniţă de oţel încălzită la roşu arde în aer lichid cu o lumină vie etc.

Întrebuinţări. Este întrebuinţat ca exploziv în mine, fiind amestecat cu cărbune în pulbere, precum şi la prepararea oxigenului şi a azotului din aer.

2. **Gazele inerte** care intră în alcătuirea aerului sînt: heliul He, neonul Ne, argonul Ar, kriptonul Kr, xenonul Xe şi radonul Rn.

Istoric şi stare naturală. J. W. Rayleigh, în anul 1893, constată că greutatea specifică a azotului obţinut din aer (prin fixarea oxigenului) este diferită de cea a azotului obţinut din descompunerea anumitor substanţe, cum ar fi ureea. Astfel, 1 l azot izolat din aer cîntăreşte 1,257 g, iar 1 l azot obţinut din diferite combinaţii chimice cîntăreşte 1,251 g. W. Ramsay emite părerea că diferenţa de greutate specifică s-ar datora impurificării azotului atmosferic cu un gaz mai greu decît azotul.

Ambii aceşti cercetători încep un studiu detaliat al compoziţiei aerului atmosferic şi ei constată că după îndepărtarea completă a azotului şi oxigenului din aer prin diferite reacţii chimice, rămîne un rest de circa 1%, care nu este format nici din azot şi nici din oxigen şi care este inactiv din punct de vedere chimic. Acest rest este format din gaze rare sau inerte. Primul gaz rar descoperit a fost numit *argon* (inactiv).

Scanned with OKEN Scanner

Apoi a fost descoperit *heliul*, care fusese găsit cu 30 de ani mai înainte în soare, cu ajutorul analizei spectrale. S-au descoperit mai tîrziu şi celelalte gaze inerte : neonul (nou), criptonul (ascuns), xenonul şi radonul, element radioactiv, denumit şi emanaţie sau niton.

Conţinutul gazelor rare în aerul atmosferic este foarte mic : 1 m^3 aer conţine 9,3 l argon, 18 cm^3 neon, 5 cm^3 heliu, 1 cm^3 kripton şi 0,08 cm^3 xenon.

Argonul se găseşte probabil dizolvat şi în apele din sol, în emanaţiile vulcanice, precum şi în unele minereuri (cleveită). Heliul este răspîndit şi în scoarţa pămîntului. Zăcămintele de gaze naturale din pămînt conţin aproape toate şi heliu. El se mai formează în scoarţa pămîntului, ca rezultat al dezintegrării elementelor radioactive.

Preparare. Gazele rare constituie un subprodus al fabricării azotului şi al oxigenului, prin distilarea aerului lichid. Din acest subprodus se separă gazele rare, fie prin distilare fracţionată, fie datorită proprietăţii ce le au de a fi adsorbite de cărbunele activ, cu atît mai puternic, cu cît punctele lor de fierbere sînt mai ridicate.

Heliul se prepară mult mai uşor şi în cantităţi mari din gazele de petrol, unde se află cîteodată în proporţie de 1%. De asemenea, heliul a început să fie extras din aurul nativ, din platină, bismut, argint, fier, telur.

Purificarea acestor gaze rare se face trecîndu-le succesiv, la temperaturi mai ridicate, peste calciul metalic şi apoi peste oxid de cupru, în care condiţii urmele de azot şi de hidrogen sînt reţinute, primele sub formă de azotură de calciu Ca_3N_2, iar ultimele sub formă de apă, prin reducerea oxidului de cupru ; vaporii de apă reţinuţi în aceste gaze sînt ulterior eliminaţi cu ajutorul anhidridei fosforice, care-i transformă în acid fosforic.

Proprietăţi fizice şi chimice. Dăm mai jos, în tabelul 39 constantele fizice ale gazelor rare.

Tabelul 39

Elementul	Numărul de ordine	Greutatea atomică	Punctul de fierbere	Punctul de topire	Greutatea unui litru de gaz
Heliu	2	4,003	—268,9	—272,2	0,18
Neon	10	20,183	—245,9	—248,6	0,90
Argon	18	39,944	—185,8	—189,4	1,78
Kripton	36	83,80	—152,9	—157,0	3,74
Xenon	54	131,30	—108,0	—111,5	5,89
Radon	86	222	— 61,8	— 71,0	9,73

În familia gazelor rare intră elementele a căror structură electronică determină un sistem stabil, care nu manifestă din această cauză nici o tendinţă de a găsi o nouă formă de echilibru. Din această cauză, aceste elemente rămîn în stare atomică ; ele sînt lipsite de afinitate, nu au nici o predispoziţie de a reacţiona, avînd o mare inerţie chimică, sînt adică zerovalente.

Această lipsă de afinitate a gazelor rare le apropie de metalele a căror afinitate chimică fiind foarte redusă (aurul, platina) au fost numite metale nobile ; pentru aceste motive gazele rare se mai numesc şi gaze nobile.

Scanned with OKEN Scanner

Toate gazele inerte sînt incolore şi au molecule monoatomice. Greutăţile atomice ale gazelor inerte nu pot fi determinate prin metodele obişnuite, întrucît ele nu dau naştere nici unui compus. De aceea, determinarea greutăţilor atomice ale gazelor rare se face pe baza unei metode pur fizice şi anume se ştie că raportul dintre căldura specifică a unui gaz la o presiune constantă (C_p) şi căldura specifică la un volum constant (C_v), în cazul gazelor monoatomice, are valoarea 1,67, deci $\frac{C_p}{C_v} = 1{,}67$; în cazul gazelor cu molecule biatomice $\frac{C_p}{C_v} = 1{,}41$, iar la cele triatomice $\frac{C_p}{C_v} = 1{,}31$ etc.

În acest mod, făcînd determinarea căldurilor specifice ale gazelor inerte sub o presiune constantă şi sub un volum constant şi făcînd apoi raportul acestora, s-a găsit că $\frac{C_p}{C_v} = 1{,}67$. Deci, moleculele gazelor inerte sînt monoatomice şi greutăţile atomice ale gazelor inerte vor fi la fel cu greutăţile lor moleculare.

Punctele de fierbere şi punctele de topire ale gazelor inerte sînt invers proporţionale cu greutăţile atomice, cel mai ridicat fiind al radonului şi cel mai scăzut al heliului.

Solubilitatea lor în apă creşte o dată cu creşterea greutăţii atomice, solvenţii organici dizolvînd mai bine gazele inerte decît apa. La temperaturi joase, moleculele gazelor inerte se pot uni cu moleculele de apă, formînd combinaţii complexe, denumite hidraţi. Formarea hidraţilor se explică în modul următor: ştim că moleculele de apă sînt dipoli, deci molecule puternic polare. Sub influenţa acestora, moleculele nepolare ale gazelor inerte se polarizează, ia naştere un moment indus, din care cauză ele reţin moleculele de apă. Gazele rare reţin cîte şase molecule de apă.

După B. A. Nikitin, în anii din urmă s-ar fi obţinut şi compuşi moleculari ai gazelor inerte grele cu unele substanţe organice: fenol, toluen etc.

De asemenea, s-au putut prepara hidrura de heliu HHe, combinaţia $HgHe_{10}$ — care se descompune la roşu — şi în sfîrşit WHe_2 compuşi stabili numai într-un interval redus de temperatură[1]).

Toate gazele inerte cristalizează în sistemul cubic.

Heliul ia de asemenea naştere în mod permanent din atomii substanţelor radioactive, care au proprietatea de a se dezintegra în mod continuu, într-un timp mai mult sau mai puţin îndelungat (2 300 de ani pentru atomul de radiu).

Această dezintegrare a atomilor substanţelor radioactive constă în emiterea în mod spontan de particule α şi β, însoţite sau nu de energie radiantă (radiaţii γ). Particulele α sînt formate din nuclee de heliu, adică din atomi de heliu, care şi-au pierdut cei doi electroni, iar particulele β reprezintă tocmai aceşti electroni, care au o viteză enormă de 50 000—200 000 km pe secundă.

---

[1] *P. Slavinski*, Proprietăţile fizico-chimice ale elementelor, Editura Tehnică 1955 pag. 24.

După hidrogen, el este elementul cel mai uşor, fiind de şapte ori mai uşor decît aerul.

Interesante sînt temperaturile de fierbere şi cu deosebire cea de topire, fiind cele mai joase temperaturi cunoscute; temperatura de topire a heliului este foarte aproape de zero absolut —272,2°.

Heliul cînd se amestecă cu 15% hidrogen, este utilizat la umplerea baloanelor. Are o forţă ascensională numai de 93% faţă de cea a hidrogenului, dar prezintă avantajul că nu este inflamabil.

Mai este folosit la obţinerea aerului artificial, cu care sînt alimentaţi scafandrii. Pentru aceasta se amestecă oxigen cu heliu, în loc de azot şi astfel se măreşte timpul de şedere al scafandrilor în apă şi se micşorează senzaţia de durere, ce se produce la ieşirea lor din apă. Acest amestec, denumit aer artificial, este utilizat în medicină la combaterea astmului, a sufocărilor etc.

Heliul lichid mai este utilizat la obţinerea de temperaturi joase şi la uscarea şi păstrarea substanţelor uşor explozibile.

Neonul dă naştere unei lumini roşii-portocalii, cînd este supus acţiunii descărcărilor electrice. Într-adevăr, cînd declanşăm un cîmp electric cu o mare diferenţă de potenţial într-un tub ce conţine un gaz rarefiat, se provoacă un bombardament de electroni de la catod la anod. În drumul lor, aceşti electroni pot întîlni fie molecule poliatomice, fie atomi a căror pătură electronică superficială este incompletă, fie un gaz rar, adică un element monoatomic, cu pătura electronică superficială completă. În primul caz, electronii excitatori sînt opriţi, energia lor fiind folosită pentru dislocarea edificiului poliatomic; în cazul al doilea, aceşti electroni sînt captaţi, iar în cazul al treilea adică în cazul unui gaz rar, electronii excitatori lovesc atomii gazului rar întîlniţi în cale, provocînd o dislocare a electronilor proprii, care recad pe orbitele lor stabile, dînd naştere fenomenelor de luminiscenţă. De aceea, gazele rare pot fi utilizate la iluminat. Dintre aceste gaze, neonul este cu deosebire folosit la reclamele luminoase sau la iluminarea farurilor, dînd o lumină roşie. Lumina lui este complementară aceleia de la lămpile cu mercur, pentru care motiv tuburile de neon, aşezate alături de cele de mercur, dau o lumină albă. Tuburile cu neon se mai folosesc în electrotehnică ca redresori şi reductori de tensiune.

Argonul este gazul rar care se află în proporţia cea mai mare în aer. Este folosit la umplerea becurilor electrice pentru motivul următor: într-o atmosferă de aer, filamentul becului este uşor atacat prin încălzire, iar în vid, acest filament, se volatilizează mai uşor; într-o atmosferă de argon (de gaz rar), filamentul se bucură de dubla proprietate de a nu se oxida şi a nu se volatiliza. Din această cauză, becurile umplute cu argon sînt rezistente şi permit realizarea unui randament luminos mai mare, putînd încălzi filamentul la o temperatură mai ridicată. Tot cu argon se umplu tuburile pentru reclamele luminoase, care dau o culoare albastră-deschis.

Kriptonul şi *xenonul* se găsesc în foarte mici cantităţi în aer. Ele sînt două gaze rare, grele, din care cauză sînt opace pentru razele X. Este mai puţin practică folosirea lor la umplerea becurilor electrice, din cauză că ele au o conductibilitate calorică redusă.

Scanned with OKEN Scanner

Radonul sau emanaţia de radiu, există numai urme în aer. Este un element inert din punct de vedere chimic, dar radioactiv, care prezintă doi izotopi: toronul şi actinonul sau emanaţia de toriu şi de actiniu. Radonul se obţine prin dezintegrarea radiului. Radonul este utilizat în radiografia industrială.

ELEMENTELE APEI

HIDROGENUL H_2

Prin hidrogen trebuie să înţelegem în realitate un amestec de trei izotopi: de *protiu* sau hidrogen uşor, sau hidrogen molecular cu masa atomică egală cu 1 şi care se află în proporţia cea mai mare în hidrogen, de *deuteriu* sau hidrogen greu, a cărui masă atomică este de două ori mai mare şi care se găseşte faţă de primul în proporţie de 1/5000, avînd simbolul D şi de *hidrogen* supragreu sau *tritiu*, cu greutatea atomică 3, care s-a obţinut numai pe cale de laborator şi care este radioactiv.

Atomul de hidrogen este considerat ca cel mai simplu atom, fiind format dintr-un proton în jurul căruia gravitează un electron pe orbită, a cărui rază poate fi diferită. Cînd electronul cade de pe o orbită mai mare pe una mai mică, el radiază energie; cînd lucrurile se petrec invers, el absoarbe această energie.

Molecula de hidrogen este în mod obişnuit biatomică, adică H_2. Se admite că în molecula de hidrogen perechea de electroni se roteşte în jurul nucleelor ambilor atomi şi deci molecula de hidrogen are o structură analogă atomului de heliu, de unde şi faptul că hidrogenul molecular este inert la temparatura camerei. La ridicarea temperaturii însă, se slăbesc legăturile dintre atomii de hidrogen ce constituie molecula, de unde şi reacţionabilitatea lui la temperaturi mai ridicate.

Astăzi se admite că hidrogenul sub formă moleculară (H_2) există sub două forme izomere — *ortohidrogenul* şi *parahidrogenul* — care se găsesc în proporţie de 3 : 1. Deosebirea între aceste două forme ale hidrogenului ar fi o urmare a sensului în care are loc rotirea celor două nuclee în moleculă. Nucleele care constituie molecula de hidrogen au o rotaţie proprie în jurul axelor şi anume la ortohidrogen nucleele se rotesc în acelaşi sens, iar la parahidrogen în sens contrar. Din această cauză, ortohidrogenul şi parahidrogenul au aceleaşi proprietăţi chimice, dar au propietăţi fizice diferite, ca de exemplu căldura specifică, punctul de topire şi punctul de fierbere.

Stare naturală. Cantitatea totală a hidrogenului liber sau sub formă de combinaţii atinge 1% în greutate din scoarţa pămîntului.

În stare liberă, hidrogenul se găseşte în gazele ce ies din vulcani; de asemenea, el se formează la descompunerea substanţelor organice. Atmosfera la nivelul mării conţine numai circa 0,00005% hidrogen.

În spaţiul interstelar, hidrogenul se găseşte liber în cantităţi foarte mari — mai ales în stelele foarte calde, în protuberanţele solare şi în nebuloase. Astfel, atmosfera soarelui este constituită din 84% hidrogen, 10%

Scanned with OKEN Scanner

heliu, 4% oxigen, 1% carbon, restul fiind azot, fier, siliciu, magneziu, calciu, sodiu etc.

Sub formă de combinații, el reprezintă a noua parte (din greutate) din apă. Îl găsim de asemenea în alcătuirea tuturor viețuitoarelor și în multe minerale.

Metode de preparare industrială și de laborator. Metodele de preparare a hidrogenului pot fi grupate în patru mari clase:

1. Metode prin descompunerea apei:
— cu ajutorul elementelor;
— prin electroliză.
2. Metode din acizi cu ajutorul metalelor.
3. Metode din hidroxizi alcalini cu ajutorul metalelor.
4. Metoda prin răcire înaintată a gazului de coxerie.

Metode prin descompunerea apei.

a) *Cu ajutorul elemenetelor.* Multe metale au proprietatea de a fixa oxigenul, chiar oxigenul apei, eliberînd hidrogenul. Astfel, sodiul, potasiul sau calciul descompun apa chiar la temperatura camerei:

$$2\,Na + 2\,H_2O \xrightarrow{\text{la rece}} 2\,NaOH + H_2.$$

În reacția de mai sus, atomul de sodiu cedează un electron unui ion de hidrogen din molecula de apă. În acest caz, atomii de sodiu se transformă în ioni pozitivi, intrînd astfel în alcătuirea moleculei de hidroxid de sodiu, iar ionii de hidrogen se transformă în atomi, care apoi, unindu-se doi cîte doi, dau naștere moleculelor de hidrogen.

O oarecare importanță practică o au sodiul și calciul. Pentru prepararea hidrogenului, sodiul este folosit sub formă de amalgam de sodiu, iar calciul sub formă de hidrură de calciu CaH_2, cunoscută sub numele de *hidrolit*. În acest caz, ecuația ce exprimă formarea hidrogenului este următoarea:

$$CaH_2 + 2\,H_2O \xrightarrow{\text{la rece}} Ca(OH)_2 + 2H_2.$$

Magneziul descompune și el apa, dar numai la temperatura de fierbere:

$$Mg + H_2O \xrightarrow{\text{la } 100^\circ} MgO + H_2.$$

O importanță tehnică are însă descompunerea apei sub acțiunea fierului, la temperatura de 700°, cu formare de oxid salin de fier, conform reacției:

$$3\,Fe + 4\,H_2O \underset{}{\overset{\text{la } 700^\circ}{\rightleftharpoons}} Fe_3O_4 + 4\,H_2$$

În acest caz, hidrogenul primește electroni de la atomii de fier, transformîndu-se în atomi neutri.

Reacția este reversibilă și poate avea loc de la stînga la dreapta și de la dreapta la stînga; reacția de la stînga la dreapta are loc cu dezvoltare de căldură. Conform principiului lui Le Chatelier, cu cît temperatura este mai scăzută, cu atît echilibrul este mai mult deplasat spre dreapta și se favorizează deci formarea hidrogenului. La temperaturi joase, viteza de reacție este mică, din care cauză formarea hidrogenului are loc într-un timp foarte lung; din acest motiv, reacția se execută la 700°. La această temperatură, jumătate din vaporii de apă nu intră în reacție. Îndepărtînd hidrogenul format se strică echilibrul, o nouă cantitate de vapori de apă va reacționa cu fierul și aceasta va avea loc pînă în momentul în care tot fierul a fost transformat în oxid salin de fier.

Fierul folosit în acest scop, în procedeul de mai sus, este recuperat din oxidul său salin, prin fixarea oxigenului sub formă de bioxid de carbon sau apă, cu ajutorul gazului de generator, a gazului de apă sau a gazului de iluminat. Fenomenele de reacție, care duc în aceste cazuri la eliberarea fierului din oxidul său, poartă numele de fenomene de reducere.

De asemenea, prepararea hidrogenului se poate face prin descompunerea apei cu ajutorul cărbunelui înroșit. Astfel trecînd peste cox încălzit la 1 000° un curent de vapori de apă, se obține un amestec format îndeosebi din oxid de carbon și hidrogen numit „gaz de apă" și întrebuințat drept combustibil la unele motoare cu explozie:

$$\underset{\text{Vapori de apă}}{H_2O} + \underset{\text{Cox}}{C} \xrightarrow{\text{la } 1\,000^\circ} \underset{\text{Gaz de apă}}{CO + H_2}$$

Dacă gazul de apă este trecut apoi împreună cu vaporii de apă peste oxid feric, care joacă un rol catalitic, la temperaturi de 350—500°, se obține un amestec de bioxid de carbon și hidrogen, din care bioxidul de carbon se poate elimina prin dizolvare în apă sub presiune (procedeul Bergius):

$$(CO + H_2) + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2\,H_2.$$

Această reacție este numită *conversiunea oxidului de carbon*. Reacția de la stînga la dreapta are loc cu dezvoltare de căldură, deci la temperaturi joase echilibrul se deplasează spre dreapta. Reacția are loc cu o viteză suficient de mare, la minimum 450°. Pentru a mări gradul de conversiune al oxidului de carbon, va trebui să se adauge vapori de apă în gazul de apă, într-o proporție mai mare decît cere ecuația, spre a deplasa echilibrul mult spre dreapta, cu toate că temperatura este ridicată. Astfel se prepară hidrogenul necesar obținerii amoniacului pe cale sintetică.

Se mai poate obține hidrogen din gazul de apă prin lichefierea oxidului de carbon.

Din datele de mai sus rezultă că fenomenul de descompunere al apei, cu fixarea oxigenului de către diferitele elemente, are loc la temperaturi cu atît mai mari, cu cît caracterul electropozitiv al elementului este mai slab.

Scanned with OKEN Scanner

Explicarea acestui fenomen de descompunere, pe care îl provoacă elementele slab electropozitive prin ridicarea temperaturii, o găsim în exaltarea caracterului electropozitiv al elementului din cauza ridicării temperaturii, care măreşte uşurinţa de ionizare a elementului.

b) *Prin electroliză* (metoda electrochimică). De asemenea, pentru prepararea industrială a hidrogenului (şi totodată şi a oxigenului) se foloseşte apa, care poate fi descompusă cu ajutorul curentului electric.

Cum apa curată nu este bună conducătoare de electricitate, în industrie se face electroliza unei soluţii apoase de 15—30% hidroxid de sodiu într-o baie electrolitică prevăzută cu electrozi de fier şi separaţi între ei printr-o diafragmă, care să împiedice difuziunea gazelor unul către altul şi amestecarea lor.

Dacă în loc de soluţie 15% NaOH se întrebuinţează la electroliză o soluţie de clorură de sodiu, se obţin ca produse de reacţie clorul, hidroxidul de sodiu şi hidrogenul :

$$2\,NaCl + 2\,H_2O \longrightarrow Cl_2 + 2\,NaOH + H_2.$$

Mecanismul reacţiei este următorul : prin electroliza clorurii de sodiu se obţine la anod clorul, iar la catod se formează sodiul ; acesta din urmă reacţionează cu apa, dînd naştere hidroxidului de sodiu — ce rămîne în soluţie — şi hidrogenului, care se dezvoltă la catod :

$$2\,Na + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,NaOH + H_2.$$

Această metodă este utilizată îndeosebi pentru obţinerea industrială a clorului şi hidroxidului de sodiu, hidrogenul constituind un produs secundar de fabricaţie.

Metoda poate fi utilizată în locurile în care există energie electrică ieftină şi dă naştere unui hidrogen foarte pur. Astfel se obţine astăzi 18% din producţia mondială de hidrogen.

Metode din acizi cu ajutorul metalelor. Sodiul, potasiul, calciul reacţionează cu acizii, cu explozie, formînd la temperatura camerei sarea respectivă şi punînd în libertate hidrogen. De asemenea, magneziul cu acizii reacţionează violent, iar zincul şi fierul ceva mai încet. Astfel, zincul dă cu acidul clorhidric, hidrogen la temperatura camerei :

$$2\,HCl + Zn = ZnCl_2 + H_2.$$

Acţiunea zincului asupra acidului clorhidric diluat (1 : 2) sau a acidului sulfuric diluat (1 : 10) constituie metoda obişnuită de preparare a hidrogenului în laborator, prepararea făcîndu-se în aparatul Kipp. Cu ajutorul fierului reacţia are loc mult mai încet.

Metode din hidroxizi alcalini cu ajutorul metalelor, ca de exemplu aluminiul, zincul etc. Astfel, aluminiul descompune hidroxidul de sodiu cu formare de aluminat de sodiu şi hidrogen :

$$2\,Al + 2\,NaOH + 2\,H_2O = 2\,NaAlO_2 + 3\,H_2.$$

Scanned with OKEN Scanner

Metode prin răcire înaintată a gazului de coxerie. Gazele provenite din cuptoarele de la prepararea coxului din huilă, prin încălzirea acesteia la 900—1 200°, în lipsa aerului, conțin pînă la 50% hidrogen, alături de metan, azot, oxid de carbon, etan, etilenă, vapori de apă. Separarea hidrogenului se face prin lichefierea celorlalte gaze, operație ce are loc la temperaturi mai ridicate decît aceea a hidrogenului.

Proprietăți fizice. Hidrogenul este un gaz incolor, inodor, insipid; el este cel mai ușor dintre gaze, avînd densitatea de 0,09 (este de 14,4 ori mai ușor decît aerul). Din această cauză, hidrogenul difuzează foarte ușor, adică se răspîndește foarte ușor în spațiu, trecînd prin diferiți pori mici, ori prin crăpăturile vaselor, cu mult mai repede decît alte gaze. Tot din această cauză are o conductibilitate termică ridicată.

Fierbe și se topește la temperaturi extrem de scăzute (—253° și —259°). În stare lichidă și solidă este incolor.

Se dizolvă foarte puțin în apă — 100 volume apă distilată dizolvă 2 volume hidrogen. Se dizolvă foarte bine în metale topite, ca de exemplu în nichel, platin și paladiu. Un volum de paladiu poate dizolva pînă la 900 volume hidrogen. Hidrogenul care s-a dizolvat în metalele de mai sus, la dezvoltarea lui, este în stare atomică — se zice în stare născîndă — avînd în acest caz o energie mai mare de combinare cu celelalte corpuri.

Proprietăți chimice. Hidrogenul este un element al cărui caracter electrochimic este aproape în toate cazurile numai pozitiv; din această cauză el are o afinitate pentru elementele electronegative, pentru metaloide, cu care dă combinații, în care el este cation. Intensitatea caracterului electropozitiv al hidrogenului nu este însă foarte pronunțată, fiind inferioară aceleia a multor metale; din această cauză, ușurința de combinare a hidrogenului se manifestă mai ales față de elementele foarte puternic electronegative, cum sînt mai ales fluorul, clorul și oxigenul.

Cu halogenii, hidrogenul dă naștere hidracizilor corespunzători:

$$H_2 + F_2 = 2\,HF$$

$$H_2 + Cl_2 = 2\,HCl \text{ etc.}$$

Această aptitudine de combinare a hidrogenului cu halogenii este datorită tendinței pe care o are atomul activ al halogenului de a-și completa la opt electroni pătura sa periferică, captînd electronul atomului de hidrogen, Și cum tendința de a-și completa această pătură periferică este cu atît mai mare cu cît această pătură este mai aproape de nucleul atomic, deci cu cît atomul este mai mic, urmează că ușurința de combinare a hidrogenului cu halogenii trebuie să fie cu atît mai mare, cu cît atomul de halogen este mai mic, ceea ce confirmă întocmai experiența. Astfel, în cazul fluorului, reacția se petrece cu explozie chiar la rece (la —252°) și la întuneric; reacția clorului cu hidrogenul este violentă numai sub acțiunea luminii sau a căldurii, iar bromul și iodul reacționează cu hidrogenul numai la cald.

Cu celelalte elemente mataloidice, în afară de oxigen, hidrogenul se combină mai greu.

Scanned with OKEN Scanner

Cu oxigenul liber sau sub formă de combinații, el se combină ușor și direct, dînd apă; reacția are loc cu mare dezvoltare de căldură:

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O + (2 \times 69) \text{ calorii.}$$

Sub acțiunea catalitică a buretelui de platin sau a negrului de platin, această combinare este posibilă chiar la temperatura ordinară, altfel ea are loc numai după aprinderea amestecului, cu o flacără sau cu ajutorul unei scîntei electrice, în care caz ea se petrece cu explozie.

Combinîndu-se cu oxigenul, deci arzînd în oxigen, hidrogenul este o substanță combustibilă; el arde deci fără să întrețină arderea.

Din cauza afinității foarte mari pentru oxigen, hidrogenul descompune substanțele oxigenate spre a le lua oxigenul sub formă de apă, fenomen care se numește *reducere*; ca exemplu putem da reducerea oxizilor cu hidrogen. Trecînd de exemplu un curent de hidrogen uscat printr-un tub de sticlă, în care am pus pulbere neagră de oxid de cupru (CuO) și pe care-l încălzim cu ajutorul unui bec de gaz, vom observa că pulberea neagră devine treptat arămie, din cauza reducerii oxidului de cupru în cupru metalic, în timp ce în partea rece a tubului, opusă aceleia prin care intră curentul de hidrogen, se condensează picături de apă:

$$CuO + H_2 = H_2O + Cu$$

Repetînd experiența cu oxidul feric, acesta se reduce la rîndul său în fier metalic:

$$Fe_2O_3 + 3H_2 = 3H_2O + 2Fe$$

Fierul redus, astfel obținut (în pulbere fină), are proprietatea de a se aprinde cu scîntei dacă-l aruncăm în aer și se numește din această cauză fier *piroforic*.

Reacțiile în care unui compus chimic i se ia oxigenul sau în general componentul său electronegativ sînt denumite reacții de *reducere*, iar substanțe ca hidrogenul, carbonul, aluminiul, oxidul de carbon, care pot scoate oxigenul din combinații, se numesc *reducători*.

Reducerile cu hidrogenul se pot face fie cu hidrogen gazos liber, în stare moleculară, fie cu hidrogen atomic, care ia naștere într-o reacție oarecare (hidrogen în stare născîndă). În al doilea caz, puterea reducătoare a hidrogenului este și mai mare decît în primul. Astfel, la temperatura camerei, hidrogenul molecular nu se combină cu sulful, fosforul, arsenul și nu poate scoate din combinațiile lor argintul, cuprul și plumbul. Cînd el este în stare născîndă se poate combina însă cu sulful, fosforul și arsenul la temperatura camerei și poate scoate argintul, cuprul și plumbul din combinațiile lor.

Pentru a explica activitatea crescîndă a hidrogenului în stare născîndă s-au dat două ipoteze.

a) Hidrogenul în stare născîndă ar fi monoatomic, avînd o valență liberă (H—). De asemenea, datorită faptului că hidrogenul este monoatomic, molecula de hidrogen posedă o energie mult mai mică decît atomul de hidrogen și anume:

$$2\,H \longrightarrow H_2 + 102\,600 \text{ cal.}$$

Pentru ca molecula de hidrogen să poată reacționa, ea trebuie în primul rînd să fie desfăcută în atomi și pentru aceasta trebuie să se cheltuiască o cantitate de energie egală cu energia calorică, pusă în libertate la formarea moleculei de hidrogen.

b) Hidrogenul în stare născîndă ar fi o stare poliatomică, asemănătoare ozonului (de exemplu, H_3 = hyzon) și ca și acesta din urmă ar avea din această cauză o activitate mai mare.

Puterea de reducere a hidrogenului molecular poate fi mărită — la cald — în prezența unui catalizator. Am văzut mai sus că buretele de platină micșorează temperatura necesară pentru pornirea reacției de combinare a hidrogenului cu oxigenul. Tot astfel trecînd peste buretele de platină încălzit un amestec de acid azotic (în vapori) și hidrogen, cel dintîi se reduce pînă la amoniac :

$$HNO_3 + 4\,H_2 = 3\,H_2O + NH_3.$$

Un alt catalizator care mărește puterea reducătoare a hidrogenului este pulberea de nichel, obținută din oxidul său, prin reducere ; astfel, la o temperatură de numai 200°, bioxidul de carbon este redus pînă la metan, în prezența nichelului redus :

$$CO_2 + 4\,H_2 = 2\,H_2O + CH_4.$$

În acest caz, acțiunea hidrogenului asupra substanței este mai puternică, deoarece el scoate mai întîi oxigenul din bioxidul de carbon și apoi se substituie oxigenului eliminat (elementul electronegativ). Această fixare a hidrogenului pe o substanță poartă numele de *hidrogenare* și reprezintă tot un fenomen de reducere.

Fără catalizator, reducerea bioxidului de carbon nu are loc decît la temperaturi mult mai ridicate (la roșu) și se oprește la faza de oxid de carbon :

$$CO_2 + H_2 \longrightarrow CO + H_2O.$$

În loc de pulbere de nichel se pot utiliza drept catalizatori de hidrogenare și pulberile de cupru, fier, cobalt, obținute prin reducerea cu hidrogen a oxizilor respectivi.

Aceeași catalizatori, dar mai ales cuprul, pot favoriza în anumite condiții și reacțiile de *dehidrogenare* (pierdere de hidrogen) ; astfel trecînd vapori de alcool etilic (spirt) peste pulbere de cupru înroșită, acesta se dehidrogenează, dînd naștere aldehidei acetice :

$$CH_3-CH_2OH \longrightarrow CH_3-CHO + H_2.$$

Aldehida acetică se poate obține și prin oxidarea alcoolului etilic, adică prin mărirea proporției oxigenului în molecula substanței :

$$2\,CH_3-CH_2OH + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + 2\,CH_3-CHO.$$

Dehidrogenarea este deci un fenomen chimic analog unei oxidări.

Cu elementele mai puțin electronegative hidrogenul se unește mai greu. Astfel, cu azotul, combinația nu este posibilă decît la temperaturi

ridicate (la roşu), dînd naştere amoniacului. Dar la aceste temperaturi ridicate, amoniacul format este cu atît mai puţin stabil, cu cît temperatura este mai ridicată. Reacţia de formare a amonaicului, care este exotermă, este deci o reacţie reversibilă :

$$N_2 + 3\,H_2 \rightleftharpoons 2\,NH_3.$$

Cu carbonul care este şi mai puţin electronegativ decît azotul, combinaţia hidrogenului este şi mai greoaie ; astfel, la temperaturi foarte ridicate ia naştere acetilena, care este o substanţă endotermă :

$$2\,C + H_2 = C_2H_2.$$

La fel se combină la temperaturi ridicate cu sulful, arsenul şi siliciul, dînd hidrogen sulfurat H_2S, hidrogen arseniat AsH_3 şi hidrogen siliciat SiH_4.

Hidrogenul nu manifestă numai caractere electropozitive. Sînt unele cazuri cînd atomii de hidrogen adiţionează ei înşişi electroni, dînd naştere ionilor H^- negativi, în care caz hidrogenul are configuraţia heliului. Astfel avem combinaţiile hidrogenului cu metalele cele mai active, ca : litiul, potasiul, sodiul, calciul, combinaţii denumite hidruri metalice — în care hidrogenul joacă rolul de ion negativ — a căror formule sînt : LiH, NaH, CaH_2 etc., combinaţii nestabile faţă de apă, care le descompune cu formare de hidroxizi corespunzători :

$$NaH + H_2O \longrightarrow NaOH + H_2$$

$$CaH_2 + 2\,H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + 2\,H_2.$$

În aceste hidruri, hidrogenul apare ca un element electronegativ, deoarece el dobîndeşte un electron de la metalul cu care el este în combinaţie. Din această cauză, în electroliza acestor hidruri se constată că hidrogenul se dezvoltă la polul pozitiv, ca un halogen. După cum se poate uşor înţelege, în astfel de hidruri, hidrogenul are o structură electronică asemănătoare heliului.

În genere, prin hidrură înţelegem orice combinaţie a hidrogenului cu metale sau metaloizi.

Totalitatea comportărilor chimice ale hidrogenului arată deci că el este un element cu un caracter electropozitiv nu prea puternic, însă din care cauză se combină uşor cu elementele puternic electronegative şi poate da combinaţii cu elementele foarte puternic electropozitive, combinaţii a căror stabilitate este însă destul de mică.

Întrebuinţări. Este folosit la umplerea dirijabilelor, la obţinerea amoniacului pe cale sintetică, la hidrogenarea uleiurilor vegetale spre a obţine grăsimi solide, la obţinerea benzinei sintetice prin hidrogenarea cărbunilor de pămînt (procedeul Bergius), în industria electrotehnică în procesul de fabricare a filamentelor pentru becuri, la topirea metalelor sau a substanţelor cu punct de topire ridicat, cum este cazul cuarţului, drept combustibil pentru motoarele cu ardere internă, la hidrogenări catalitice, ca de exemplu la hidrogenarea naftalinei, iar în injectoare speciale, împreună cu oxigen, la tăierea şi lipirea metalelor (sudură autogenă) prin aşa-numita flacără oxihidrică.

Scanned with OKEN Scanner

Astăzi, pentru a obține temperaturi cît mai înalte, s-au construit injectoare ce utilizează hidrogen atomic și anume curentul de hidrogen molecular trece printr-un arc electric, format din doi electrozi de wolfram. Astfel, moleculele de hidrogen sînt disociate în atomi, iar aceștia se recombină la o mică distanță de arcul electric, dînd o flacără foarte caldă, temperatura înaltă fiind dată atît de arderea hidrogenului cît și de formarea moleculelor de hidrogen din atomi, obținîndu-se astfel temperaturi pînă la 4 000°.

Hidrogenul este de asemenea utilizat la obținerea unor metale, prin reducerea oxizilor acestor metale.

Hidrogenul lichid este întrebuințat la obținerea temperaturilor foarte scăzute (−252°).

Hidrogenul industrial este comprimat și păstrat sub presiune ridicată (circa 100—140 atmosfere), în cilindri de oțel.

HIDRURI

Combinațiile hidrogenului cu alte elemente, după cum am mai văzut, poartă numele de hidruri. Apa H_2O, hidrogenul sulfurat H_2S și amoniacul NH_3 sînt hidruri.

Hidrurile se împart în două clase: hidruri simple și hidruri superioare.

1. **Hidrurile simple** la rîndul lor se împart în trei grupe:
   — hidruri saline, asemănătoare sărurilor;
   — hidruri metalice, asemănătoare aliajelor;
   — hidruri gazoase.

a) *Hidrurile saline* sînt formate din combinarea metalelor alcaline sau alcalino-pămîntoase cu hidrogenul. Sînt combinații heteropolare, în care hidrogenul formează ionul negativ. Cantitățile ce intră în compoziția acestor hidruri se află în proporții stoichiometrice.

Aceste hidruri iau naștere prin încălzirea metalului într-un curent de hidrogen:

$$2\,Li + H_2 \longrightarrow 2\,LiH + Q$$

Hidrurile metalelor alcalino-pămîntoase sînt mai stabile decît hidrurile metalelor alcaline, cu excepția hidrurii de litiu, iar în aceeași grupă, stabilitatea hidrurilor scade o dată cu creșterea greutății atomice a metalului, ceea ce ne arată că cu cît crește greutatea atomică a elementului dintr-o grupă, cu atît antagonismul electrochimic al celor doi componenți ai hidrurii este mai mic.

Aceste hidruri reacționează ușor cu apa formînd hidroxidul respectiv și hidrogen:

$$LiH + H_2O \longrightarrow LiOH + H_2$$

b) *Hidrurile metalice* în realitate sînt soluții solide, în care hidrogenul se află dizolvat mai mult sau mai puțin în metal; conținutul lor în hidrogen rămîne totdeauna cu mult sub proporția stoichiometrică. Ele se aseamănă cu aliajele.

Hidrurile metalice se obțin din unirea celorlalte metale cu hidrogenul, prin trecerea hidrogenului peste metalul încălzit. În genere sînt colorate, unele sînt indiferente față de apă și mai stabile decît hidrurile saline. Unele din ele reacționează în contact cu aerul, aprinzîndu-se, dînd naștere la oxid și apă.

c) *Hidrurile gazoase* sînt combinații de ale hidrogenului cu metaloizii. Aici, hidrogenul are un caracter electropozitiv și elementele componente ale unei astfel de hidruri se află în proporții stoichiometrice.

Se obține la fel ca și precedentele, din unirea directă a elementului cu hidrogenul, atunci cînd hidrura obținută este exotermă; astfel:

$$Cl_2 + H_2 = 2\,HCl + Q.$$

Cînd hidrura obținută este endotermă, va trebui să se utilizeze hidrogen în stare născîndă, ca de exemplu:

$$As + 3\,H = AsH_3 - Q.$$

Mai pot fi obținute și din tratarea unor combinații metal-metaloid cu apă sau cu acizi, ca de exemplu:

$$Al_4C_3 + 12\,HCl \longrightarrow 4\,AlCl_3 + 3\,CH_4 \text{ sau}$$

$$Al_4C_3 + 12\,H_2O \longrightarrow 4\,Al(OH)_3 + 3\,CH_4 \text{ sau}$$

$$CaC_2 + 2\,H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2 \text{ etc.}$$

Apa și acidul fluorhidric sînt lichide; celelalte hidruri de acest gen sînt gazoase la temparatura ordinară.

Hidrurile gazoase sînt în genere incolore, solubilitatea lor în apă crește de la coloana a IV-a la a VII-a. Multe nu conduc curentul electric și deci nu sînt disociate în ioni.

2. **Hidruri superioare.** Hidrurile gazoase pot da naștere și hidrurilor superioare de genul apei oxigenate H_2O_2, acizilor polisulfhidrici H_2S_x etc. Denumim hidruri superioare combinațiile în care elementul unit cu hidrogenul este în cantitate mai mare decît în cazul hidrurilor simple.

În genere, aceste hidruri au denumiri speciale, ca: hidrocarburi, fosfine, silani, borani etc.

OXIGENUL O_2

Atomul de oxigen este format dintr-un nucleu pozitiv și opt electroni dispuși pe două orbite.

Cu excepția fluorului, oxigenul are caracterul cel mai electronegativ, din care cauză el poate forma combinații cu toate celelalte elemente; pentru hidrogen, metale și metaloide amfotere manifestă o deosebită afinitate.

Molecula de oxigen este biatomică și se formulează O_2.

În realitate de la oxigen se cunosc două forme alotropice și anume: forma ordinară, în care molecula este biatomică și forma de ozon, în care

molecula este triatomică O_3. Sub această din urmă formă molecula este puţin stabilă şi foarte activă.

Prezintă trei izotopi, cu greutăţile atomice : 16, 17 şi 18. Proporţia izotopului cu greutatea atomică 16 în oxigenul obişnuit este de 99,76%, a izotopului cu greutatea atomică 17 este de 0,04% şi a izotopului cu greutatea atomică 18 este de 0,20%.

Valenţa oxigenului în combinaţii este egală cu 2.

Stare naturală. Îl găsim în cantităţi mari atît liber, cît şi sub formă de combinaţii; 50% din scoarţa pămîntului (pînă la o adîncime de cîţiva kilometri) este constituită din oxigen sub formă de combinaţii, iar în apă el se găseşte în cantitate de 8 părţi oxigen la 9 părţi apă.

Liber el formează aproape un sfert din greutatea aerului atmosferic (23,2%), sau cam o cincime din volumul acestuia (20,9%).

Oxigenul intră în compoziţia apei, a rocilor şi este un component al substanţelor ce alcătuiesc celula vie animală sau vegetală, el fiind un element absolut indispensabil vieţii.

Preparare. Poate fi preparat din apă, aer, oxizi şi săruri oxigenate.

Din apă se obţine prin electroliză (fig. 24), în industrie, atît oxigen cît şi hidrogen (după un mecanism văzut în partea I, la Capitolul Clasificarea elementelor).

Cum apa curată nu este bună conducătoare de electricitate, în practică se face electroliza unei soluţii apoase de hidroxid de sodiu 15—30% într-o baie electrolitică, prevăzută cu doi electrozi de fier, separaţi între ei de o diafragmă *d*, care să împiedice difuzarea gazelor unul către altul şi amestecarea lor.

Oxigenul dezvoltat la anod este totuşi impurificat cu puţin hidrogen, de care poate fi eliberat, trecîndu-l prin piatră ponce, împreună cu paladiu şi încălzit la roşu-închis; în aceste condiţii, micile cantităţi de hidrogen se combină cu o parte de oxigen, spre a da apă.

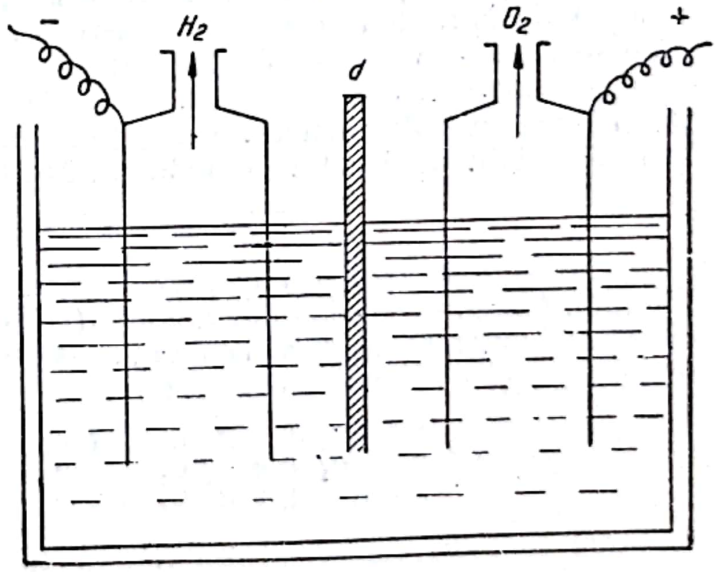


Fig 24 — Prepararea oxigenului şi a hidrogenului prin electroliza apei

Oxigenul pur astfel obţinut este livrat apoi în cilindri de oţel, de obicei de 50 l, sub o presiune de 150 atmosfere.

Din aer poate fi izolat prin două procedee, din aerul lichid prin distilare fracţionată şi prin procedeul fraţilor Brin.

— Procedeul fraţilor Brin izolează oxigenul din aer cu ajutorul oxidului de bariu. Aerul comprimat la 2 atmosfere este trecut peste oxid de bariu, la temperatura de 500°. În aceste condiţii de lucru, oxigenul din aer este reţinut de oxidul de bariu,

dînd naştere peroxidului de bariu, iar azotul trece mai departe, după ecuaţia :

$$(O_2 + N_2) + 2\,BaO = 2\,BaO_2 + N_2.$$

Menţinînd temperatura la 500°, se scade apoi presiunea pînă la 0,05 atmosfere şi se opreşte intrarea aerului. În aceste condiţii, peroxidul de bariu se descompune după ecuaţia :

$$2\,BaO_2 = 2\,BaO + O_2$$

şi astfel se obţine oxigen curat, printr-o reacţie determinată numai de variaţia presiunii.

Cu o aceeaşi cantitate de oxid de bariu, variind presiunea, se pot obţine cantităţi indefinite de oxigen.

Din oxizi metalici, oxigenul se poate obţine fie printr-o simplă descompunere termică, fie prin descompunerea cu diferiţi agenţi chimici.

Aproape toţi oxizii metalici se descompun prin simplă încălzire, temperatura de descompunere este însă diferită :

$2\,Ag_2O = 4\,Ag + O_2$	la temperatura de	200°	(importanţă practică)	
$2\,HgO = 2\,Hg + O_2$	„ „	500°	„	„
$2\,CuO = 2\,Cu + O_2$	„ „	1 700°		
$2\,H_2O = 2\,H_2 + O_2$	„ „	3 000°		
$2\,CaO = 2\,Ca + O_2$	„ „	5 000°		

Această temperatură de descompunere măsoară totodată stabilitatea oxidului metalic corespunzător, deci afinitatea dintre oxigen şi metal; astfel, oxidul de calciu este cu mult mai stabil faţă de căldură, decît oxizii de argint Ag_2O, de mercur H_gO, de cupru CuO, sau chiar decît apa, ceea ce înseamnă că afinitatea oxigenului faţă de calciu este deosebit de mare.

O importanţă practică, de laborator, nu au însă dintre reacţiile de mai sus decît acelea de descompunere a oxizilor de argint şi de mercur, care se petrec la temperaturi relativ joase.

De asemenea are importanţă practică formarea oxigenului prin încălzirea bioxidului de mangan MnO_2 (piroluzita), care în această reacţie se transformă în oxid salin de mangan Mn_3O_4 :

$$3\,MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2.$$

Mulţi oxizi pot da naştere oxigenului, sub acţiunea unor agenţi chimici. Astfel, toţi oxizii manganului (Mn_2O_3, Mn_3O_4, MnO_2, MnO_3, Mn_2O_7, nu însă şi MnO, se dizolvă la cald în acid sulfuric concentrat, formînd sulfat manganos şi dezvoltînd oxigen :

$$2\,Mn_2O_3 + 4\,H_2SO_4 = 4\,MnSO_4 + 4\,H_2O + O_2$$
$$2\,Mn_3O_4 + 6\,H_2SO_4 = 6\,MnSO_4 + 6\,H_2O + O_2$$
$$2\,MnO_2 + 2\,H_2SO_4 = 2\,MnSO_4 + 2\,H_2O + O_2$$

O metodă de preparare a oxigenului întrebuinţată în laborator constă în descompunerea peroxidului de sodiu (oxilitei) cu apă :

$$2\,Na_2O_2 + 2\,H_2O = 4\,NaOH + O_2.$$

Scanned with OKEN Scanner

De asemenea, apa oxigenată la cald sau în prezența catalizatorului dezvoltă oxigen :

$$2\ H_2O_2 = 2\ H_2O + O_2.$$

Din sărurile oxigenate, oxigenul se poate obține în unele cazuri, fie prin simplă încălzire, fie prin descompunere cu agenți chimici, astfel :

a) Prin simpla încălzire a azotatului sau cloratului de potasiu se obține oxigen gazos :

$$2\ KNO_3 = 2\ KNO_2 + O_2$$

$$2\ KClO_3 = 2\ KCl + 3\ O_2.$$

De fapt, în cazul acestei a doua reacții, cloratul de potasiu se transformă mai întîi în perclorat de potasiu :

$$2\ KClO_3 = KClO_4 + KCl + O_2$$

$$4\ KClO_3 = 3\ KClO_4 + KCl.$$

Percloratul de potasiu format se descompune și el apoi prin calcinare :

$$KClO_4 = KCl + 2\ O_2.$$

Reacțiile de descompunere de mai sus ale cloratului de potasiu au loc la temperaturi foarte ridicate (peste punctul de topire 360°). Dacă însă adăugăm în cloratul de potasiu abia topit o cantitate mică de bioxid de mangan MnO_2, de oxid cromic Cr_2O_3 sau de oxid cupric CuO, dezvoltarea oxigenului are loc imediat, deci la o temperatură mai joasă și totodată nici formarea percloratului de potasiu nu mai are loc. Cu MnO_2, reacția are loc la 280°.

Cauza fenomenului se poate explica astfel : bioxidul de mangan se descompune în oxigen și oxid salin de mangan, iar acesta din urmă regenerează bioxidul de mangan pe seama oxigenului luat cloratului de potasiu, astfel încît la sfîrșitul reacției, piroluzita se regăsește necombinată, ea luînd parte la reacție numai în mod trecător, adică :

$$3\ MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2$$

$$3\ Mn_3O_4 + 2\ KClO_3 = 9\ MnO_2 + 2\ KCl.$$

O astfel de substanță care în cantități mici poate înlesni reacții chimice între cantități mari de substanțe, adică o substanță care face ca o reacție chimică să se petreacă la o temperatură mai joasă și mai repede și care se găsește totuși neschimbată la sfîrșitul reacției, am văzut că poartă numele de catalizator.

b) Bicromatul de potasiu sau permanganatul de potasiu poate da naștere de asemenea oxigenului sub acțiunea acidului sulfuric. Aceste reacții nu servesc însă la prepararea oxigenului în stare gazoasă, ci ele ne permit să punem la dispoziție oxigen unei alte substanțe, care se găsește și ea de față și care reacționează imediat cu oxigenul abia format.

Scanned with OKEN Scanner

Astfel, în soluții apoase, bicromatul de potasiu poate reacționa cu acidul sulfuric, conform reacției:

$$K_2Cr_2O_7 + 4\,H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 4\,H_2O + 3\,O$$

Bicromatul de potasiu dă naștere mai întîi acidului bicromic:

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = H_2Cr_2O_7 + K_2SO_4.$$

Acesta din urmă se descompune apoi în prezența acidului sulfuric, cu formare de sulfat cromic și de oxigen în stare atomică:

$$H_2Cr_2O_7 + 3\,H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 4\,H_2O + 3\,O$$

Oxigenul în stare atomică, astfel format, poate reacționa apoi asupra altei substanțe prezente.

Un fenomen asemănător se petrece și în reacția de descompunere a permanganatului de potasiu și în prezența acidului sulfuric:

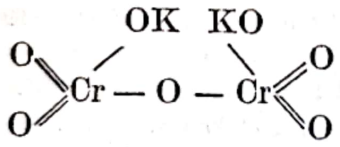
$$2\,KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 2Mn\,SO_4 + K_2SO_4 + 3\,H_2O + 5\,O$$

adică:

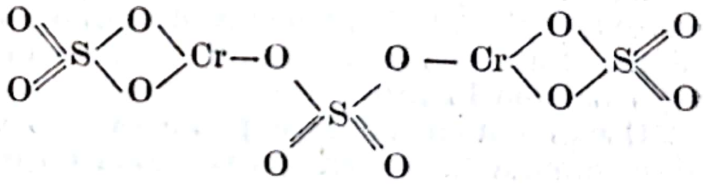
$$2\,KMnO_4 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,HMnO_4$$

$$2\,HMnO_4 + 2\,H_2SO_4 = 3\,H_2O + 2\,MnSO_4 + 5\,O$$

Să reprezentăm prin formule dezvoltate bicromatul de potasiu și sulfatul de crom:

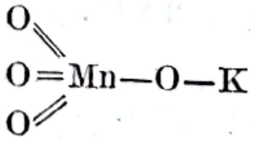


Bicromat de potasiu

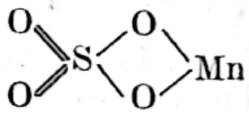


Sulfat de crom

Să prezentăm de asemenea prin formule dezvoltate permanganatul de potasiu și sulfatul de mangan — căruia i-a dat naștere cei dintîi — în reacția de dezvoltare a oxigenului:



Permanganat de potasiu



Sulfat de mangan

Constatăm că în ambele cazuri, în urma eliminării oxigenului din molecula sării oxigenate, elementul crom sau mangan a trecut de la forma hexavalentă, respectiv heptavalentă, la forma trivalentă, respectiv bivalentă, adică de la o formă superioară de combinație la o formă inferioară, în care împrejurări elementul și-a schimbat și caracterul electrochimic, trecînd de la cel metaloidic la cel metalic.

Deşi nu constituie un procedeu de preparare, se produc cantităţi mari de oxigen în natură prin procesul de asimilare clorofiliană a plantelor. Acest proces constă în descompunerea bioxidului de carbon de către celula cu clorofilă, sub acţiunea razelor luminoase; are loc în acest caz o fixare a carbonului de către plantă, oxigenul fiind pus în libertate, energia necesară acestei descompuneri fiind dată de radiaţiile luminoase.

Proprietăţi fizice. Oxigenul este un gaz incolor, inodor şi insipid, cu densitatea 1,105. Fierbe la temperatura de —183° şi se topeşte la —218°. În stare lichidă are culoarea albastră, iar sub formă solidă are aspectul zăpezii.

Este puţin solubil în apă, la 0° şi 760 mm (100 volume apă dizolvă 4,9 volume oxigen). Este totuşi mai solubil decît azotul, din care cauză raportul dintre cantitatea dizolvată de oxigen şi cea de azot are o valoare mai mare în apă, decît raportul acestor gaze în atmosferă; oxigenul dizolvat în apă serveşte la respiraţia animalelor acvatice.

Proprietăţi chimice. Oxigenul este elementul cu afinitatea cea mai mare pentru substanţele simple şi compuse. Se combină direct sau indirect cu toate elementele, în afară de gazele rare. Cele mai multe elemente se combină la cald direct cu oxigenul, cu dezvoltare de căldură şi emitere de lumină; metalele nobile — ca aurul, platina etc. — nu se combină direct cu el.

La rece însă se combină numai cu puţine elemente.

Fenomene de oxidare; oxidări catalitice, catalizatori. Unirea unui element sau a unei substanţe cu oxigenul se numeşte *oxidare* sau *ardere*.

Cînd oxidarea are loc la o temperatură joasă, într-o incintă neizolată, ea este lentă şi pare că se produce fără dezvoltare de căldură.

1. Lăsînd fosforul alb în aer liber, el se oxidează cu timpul în anhidridă fosforică:

$$P_4 + 5\,O_2 = 2\,P_2O_5.$$

2. Fierul lăsat în aer rugineşte sub acţiunea oxigenului şi a vaporilor de apă din atmosferă; se formează în aceste condiţii hidroxidul feric $Fe(OH)_3$, care se poate scrie şi sub formă de hidrat de oxid feric ($Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$):

$$4\,Fe + 3\,O_2 + 6\,H_2O = 4\,Fe(OH)_3 = 2\,(Fe_2O_3 \cdot 3\,H_2O)$$

Tot oxidări lente, care în aparenţă se petrec fără producere de căldură, sînt: rîncezirea grăsimilor, întărirea uleiurilor sicative, respiraţia animală şi vegetală etc.

Dacă însă împiedicăm iradierea căldurii dezvoltate într-o oxidare lentă (ceea ce în exemplul de mai sus se poate face acoperind fosforul cu o hîrtie de filtru), această căldură se acumulează, arderea devine vie, fiind însoţită de lumină şi dezvoltare mare de căldură. Arderile vii se numesc şi combustii şi sînt deosebit de violente, mai ales în oxigen pur. Substanţa care arde se mai numeşte şi *combustibil*, iar oxigenul are în acest caz un rol *comburant*.

Cum toate oxidările se petrec cu dezvoltare de căldură, este suficient în cele mai multe cazuri să încălzim o substanţă pînă cînd începe reacţia,

pentru ca apoi oxidarea să continue singură, fiind întreținută de căldura dezvoltată în reacție. Temperatura necesară pentru ca reacția de oxidare vie să poată începe se numește *punct de aprindere.*

Astfel, punctul de aprindere al fosforului este 60°, al sulfului 250°, al cărbunelui — după varietate — 350° pînă la 650° etc.

Iată cîteva exemple de oxidări vii.

Aprinzînd fosforul, acesta arde cu lumină albă, vie și dă naștere unui fum alb de anhidridă fosforică :

$$P_4 + 5\,O_2 = 2\,P_2O_5$$

Carbonul, în prealabil înroșit, arde în oxigen, cu formare fie de anhidridă carbonică CO_2, fie de oxid de carbon CO, după cum oxigenul este în cantitate suficientă sau nu :

$$C + O_2 = CO_2$$

$$2C + O_2 = 2\,CO$$

Sulful arde în oxigen cu o flacără albastră-violet, transformîndu-se în anhidridă sulfuroasă SO_2 :

$$S + O_2 = SO_2$$

Magneziul metalic arde în oxigen cu o flacără foarte vie, transformîndu-se în oxid de magneziu MgO :

$$2\,Mg + O_2 = 2\,MgO$$

Reacția aceasta este întrebuințată ca izvor de lumină în fotografie.

Un amestec de 2 volume hidrogen și 1 volum oxigen se poate aprinde cu explozie, spre a da naștere apei :

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$$

Dacă însă hidrogenul se conduce printr-un tub într-o atmosferă de aer sau de oxigen, el poate fi aprins la capătul tubului și arde în acest caz liniștit, cu o flacără albastră-deschis, foarte fierbinte. Temperaturile ce se pot atinge cu această flacără pot fi și mai mari (1 300—1 800°), dacă hidrogenul și oxigenul se află în incinta de ardere sub presiune.

Combustiile vii servesc deci ca izvor de căldură și uneori ca izvor de lumină.

Numeroase procese de oxidare, care la temperatura obișnuită sînt foarte lente, se pot accelera sub influența unui catalizator.

Tot sub acțiunea unui catalizator, unele procese de oxidare, care în condiții obișnuite se petrec la temperaturi mai ridicate, devin posibile la temperaturi mai joase.

— Pe o lamă de aluminiu bine curățată de grăsime (prin ștergere cu puțină vată înmuiată în eter) punem o picătură dintr-o soluție de clorură mercurică $HgCl_2$; vom observa cum după puțin timp, în locul unde se găsește picătura, lama de aluminiu, începe să devină buretoasă, transformîndu-se în oxid de aluminiu cu ajutorul oxigenului din aer și sub acțiunea catalitică a clorurii mercurice ; buretele de trioxid de aluminiu se umflă

foarte repede şi în acelaşi timp se dezvoltă o apreciabilă cantitate de căldură :

$$2\ Al + aer \xrightarrow[HgCl_2]{\text{în prezenţă de}} Al_2O_3 + \text{căldură.}$$

În absenţa clorurii mercurice, aluminiul nu se oxidează la temperatura ordinară decît foarte puţin şi numai la suprafaţă.

— Încălzim pînă la incandescenţă o lamă de platină, ţinînd-o în flacăra unui bec de gaz, apoi închidem un moment robinetul gazului spre a stinge flacăra şi dăm drumul imediat gazului din nou. Observăm că lama de platină, care un moment şi-a pierdut incandescenţa, se înroşeşte din nou, din ce în ce mai tare, pînă cînd gazul se aprinde iar cu flacără. Lama de platină a catalizat deci oxidarea gazului de iluminat la o temperatură mai joasă decît aceea a flăcării sale, pînă cînd în cele din urmă căldura dezvoltată treptat a ridicat din nou temperatura pînă la punctul de aprindere.

Vom vedea mai tîrziu că platina catalizează şi alte reacţii în afară de cele de oxidare.

Unele oxidări mai pot fi catalizate şi de oxizii metalelor polivalente, care pot trece prin diferite stadii de oxidare ; mecanismul procesului catalitic, în cazul oxizilor manganului de exemplu, se poate reprezenta astfel :

$$2\ MnO + O_2 = 2\ MnO_2$$

$$3\ MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2$$

Un rol de acest fel îl au oxizii manganului în procesul de aerare al solului arabil, care este catalizat şi accelerat prin prezenţa lor (Bertrand).

Proprietăţi fiziologice. Oxigenul este foarte important din punct de vedere fiziologic : el întreţine viaţa. Oxigenul luat în procesul de respiraţie animală din aer sau apă este legat prin hemoglobina din globulele roşii ale sîngelui, formînd oxihemoglobina ; aceasta este transportată în ţesuturi, unde îşi pierde oxigenul, ce este utilizat aici la oxidarea îndeosebi a hidraţilor de carbon (zahăr, glucoză), dînd apă şi bioxid de carbon ; această oxidare lentă produce căldura şi energia musculară necesară organismului.

Dacă oxigenul este respirat sub o presiune mai mare de 3 atmosfere, el devine toxic pentru organism, din cauza fenomenelor de ardere prea intense ce au loc.

Plantele verzi respiră şi ele, respiraţia lor este mascată însă în timpul zilei de fenomenul de asimilaţie, care constă în transformarea bioxidului de carbon şi a apei în hidraţi de carbon datorită căldurii, luminii solare şi acţiunii catalitice a clorofilei din frunzele verzi :

$$n\ (6CO_2 + 6H_2O) = n\ 6O_2 + n\ C_6H_{12}O_6 \rightarrow (C_6\ H_{10}O_5)_n + n\ H_2O.$$

Fenomenul de asimilare clorofiliană, care după cum vedem dă naştere oxigenului, asigură totodată circulaţia acestui element şi evită epuizarea atmosferei în oxigen, pe care altfel l-ar consuma în întregime celelalte procese de oxidare, chimice şi biochimice.

Scanned with OKEN Scanner

Există şi cîteva vieţuitoare inferioare care trăiesc în absenţa completă a oxigenului gazos. Astfel, cîteva drojdii şi bacterii, precum şi cîţiva paraziţi intestinali nu au nevoie de oxigen; aceste fiinţe îşi procură însă căldura şi energia necesară întreţinerii vieţii din substanţa organică pe care trăiesc.

Întrebuinţări. Oxigenul este folosit la obţinerea temperaturilor înalte, în injectoare, unde amestecat cu hidrogenul sau cu acetilena formează flacăra oxihidrică, respectiv oxiacetilenică, utilizată la sudarea autogenă a metalelor sau la tăierea acestora.

Este utilizat în medicină la inhalaţii, în cazul cînd respiraţia este tulburată şi organismul nu-şi poate căpăta cantitatea de oxigen necesară sau în cazul intoxicărilor cu oxid de carbon. De asemenea, pus în aparate speciale, este utilizat de aviatori, scafandri, pompieri şi orice fel de echipe de salvare.

În ultimul timp este utilizat în industrie în locul aerului pentru intensificarea proceselor chimice, cum este cazul la obţinerea oţelului din fontă, la obţinerea acizilor sulfuric şi azotic etc.

Oxigenul lichid, ca şi aerul lichid, amestecat cu pulberi de cărbune, cu făina de lemn sau cu ulei etc., este utilizat ca exploziv în mine.

OZONUL O_3

Stare naturală. Ozonul este un gaz asemănător cu oxigenul; are însă o moleculă formată din trei atomi de oxigen. În cantităţi mici se găseşte în special în păturile superioare ale atmosferei, unde a luat naştere din oxigen, sub acţiunea radiaţiilor ultraviolete ale soarelui. Aerul conţine cantităţi foarte mici de ozon, acesta găsindu-se mai mult în atmosfera satelor decît a oraşelor, mai mult iarna decît vara, mai mult la munte decît la cîmpie. Formarea ozonului la munte se datoreşte oxidării substanţelor răşinoase, ceea ce explică prezenţa ozonului în pădurile de conifere.

Preparare. Prepararea industrială a ozonului se face în aparate electrice numite ozonizatoare, sub influenţa descărcărilor electrice fără scîntei, aşa-numite *efluvii electrice*. Trecînd aerul atmosferic prin 10 ozonizatoare, se obţine un amestec de aer şi ozon ce poate avea pînă la 13 % ozon. Dacă în loc de aer trecem prin ozonizator oxigen, vom obţine un amestec de oxigen şi ozon. Prin lichefierea şi evaporarea oxigenului (—183°) va rămîne în vas ozonul (care fierbe la —112°) şi astfel preparăm ozonul pur.

Sînt o serie de reacţii chimice în care oxigenul în prima fază se dezvoltă în stare atomică (în stare născîndă) şi dă apoi ozon. Astfel — fluorul gazos descompune apa cu formare de oxigen şi ozon:

$$F_2 + H_2O = 2\,HF + O$$

$$5O \rightarrow O_2 + O_3.$$

— În descompunerea chimică a unor săruri oxigenate sau a unor peroxizi apare, alături de oxigen şi ozon. Astfel, în reacţia de descompu-

nere a permanganatului de potasiu cu acidul sulfuric concentrat se formează ozon :

$$2\,KMnO_4 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,HMnO_4$$
$$2\,HMnO_4 = H_2O + Mn_2O_7$$
$$Mn_2O_7 = 2\,MnO + 5O$$
$$5O = O_2 + O_3$$

— Dacă se electrolizează soluții de acizi mai concentrate decît 30%, se constată că volumul de oxigen dezvoltat la anod este mai mic decît jumătatea volumului de hidrogen dezvoltat la catod ; aceasta se datorește formării parțiale de ozon la catod.

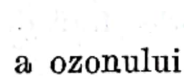
— Fosforul alb, lăsat în aer uscat sau umed, se oxidează pe încetul, dînd naștere trioxidului de fosfor (anhidridă fosforoasă), totodată formîndu-se și mici cantități de ozon. Formarea acestuia din urmă se poate explica admițînd că fosforul se combină mai întîi cu oxigenul, spre a da naștere unui peroxid nestabil PO_2, care apoi se descompune :

$$P_4 + 4\,O_2 = 4\,PO_2$$
$$4\,PO_2 = 2\,P_2O_3 + 2\,O$$
$$5\,O = O_2 + O_3.$$

Proprietăți fizice. Este un gaz, cu miros de usturoi, foarte iritant ; incolor, în strat gros are o culoare albastră, puțin solubil în apă (100 volume apă dizolvă 49 volume ozon) densitatea 1,6, fierbe la —112°, se topește la —251°.

Este foarte otrăvitor, distrugînd rapid microorganismele.

Între oxigen și ozon este o mare asemănare, ozonul fiind o varietate de oxigen. Substanțele de felul acesta, formate din unul și același element, care prezintă proprietăți chimice aproape identice, dar o energie de reacție diferită și proprietăți fizice diferite, se numesc *substanțe alotropice*. Alotropii dau aceleași combinații cu diferitele elemente.

Formula desfăcută a ozonului este : 

Proprietăți chimice. Ozonul este stabil la temperatura camerei ; la cald este nestabil, exploadează prin încălzire bruscă, trecînd în oxigen. Această trecere are loc, după reacția :

$$2\,O_3 \longrightarrow 3O_2$$

Această descompunere se face cu dezvoltarea de căldură și cu o mărire a volumului (de 1,5 ori), deoarece din două molecule de ozon se obțin trei molecule de oxigen.

Ozonul este un oxidant puternic, mai puternic decît oxigenul. Astfel, el acționează în mediul neutru asupra iodurii de potasiu, cu punere în libertate de iod și formare de hidroxid de potasiu :

$$2\,KI + O_3 + H_2O = 2\,KOH + I_2 + O_2$$

Scanned with OKEN Scanner

Iodul pus în libertate poate fi identificat prin coloraţia albastră pe care o dă cu o soluţie sau hîrtie impregnată cu soluţie de amidon.

De asemenea, argintul se oxidează în ozon, dînd naştere unui peroxid de argint Ag_2O_2, fenomen ce nu are loc în oxigen, sulfurile metalice trec în sulfaţi, hîrtia înmuiată în terebentină se aprinde, cauciucul este oxidat, el devenind sfărîmicios, iar unele substanţe colorate sînt decolorate în ozon, el transformîndu-se în oxigen. Singurele metale ce nu sînt atacate de ozon sînt aurul şi metalele platinice.

Întrebuinţări. Se întrebuinţează ca oxidant în chimia organică, ca oxidant al substanţelor colorante organice, cu deosebire a indigoului, ca dezinfectant la sterilizarea apelor de băut, la înălbirea fildeşului etc.

OXIZI ŞI PEROXIZI

Am văzut că prin oxizi înţelegem combinaţiile pe care le dau diferitele elemente cu oxigenul.

Unii oxizi iau naştere din unirea directă a elementului cu oxigenul (SO_2, CO_2, CO, P_2O_5, MgO etc.), alţii iau naştere prin oxidarea substanţelor compuse, ca de exemplu prin arderea metanului:

$$CH_4 + 2\,O_2 = CO_2 + 2\,H_2O.$$

Alţi oxizi iau naştere în diferite reacţii la care participă substanţe ce conţin în molecula lor oxigen, ca de exemplu în cazul acţiunii acidului sulfuric asupra carbonului:

$$2\,H_2SO_4 + C = 2\,SO_2 + CO_2 + 2\,H_2O.$$

Toate elementele pot da naştere la oxizi, pe cale directă sau indirectă, cu excepţia gazelor rare.

Oxizii au proprietăţi foarte diferite, acestea depinzînd de proprietăţile elementului ce s-a unit cu oxigenul.

Majoritatea oxizilor sînt solizi, la temperatura camerei şi au puncte de topire şi de fierbere foarte diferite.

În ceea ce priveşte comportarea lor faţă de apă, ei formează direct sau indirect hidroxizi, cînd elementul ce intră în constituţia oxidului manifestă un caracter electropozitiv şi acizi cînd elementul manifestă un caracter electronegativ, astfel:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

$$CO_2 + H_2O = H_2CO_3.$$

Ambele aceste forme de compuşi, în majoritatea cazurilor, prin încălzirea lor, dau naştere oxidului respectiv şi apei.

Oxizii se clasifică în cinci mari grupe: oxizi acizi, oxizi bazici, oxizi amfoteri, oxizi indiferenţi şi peroxizi.

1. Oxizi acizi se numesc acei oxizi care cu apa dau naştere acizilor. În această grupă intră oxizii elementelor electronegative mai ales, precum şi unii oxizi superiori ai metalelor (CrO_3, Mn_2O_7 etc.). Aceşti

oxizi se mai numesc şi *anhidride acide* şi prin tratarea lor cu hidroxizii dau naştere sărurilor :

$$CO_2 + 2\,KOH = K_2CO_3 + H_2O$$

2. Oxiziii bazici sînt acei oxizi al căror element are caractere net electropozitive (metalice). Oxizii metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase se combină direct cu apa, formînd baze. Ceilalţi oxizi metalici sînt insolubili în apă. Aceştia pot fi obţinuţi în majoritatea lor din săruri solubile tratate cu hidroxizi alcalini şi apoi prin încălzirea hidroxidului obţinut :

$$CuSO_4 + 2\,NaOH = Cu(OH)_2 + Na_2SO$$

$$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O$$

Oxizii bazici reacţionează cu acizii formînd săruri :

$$MgO + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2O$$

3. Oxizi amfoteri sînt acei oxizi ce au simultan şi proprietăţile acizilor şi ale bazelor, ca de exemplu ZnO, Al_2O_3 etc. Ei reacţionează atît cu acizii cît şi cu bazele, dînd naştere sărurilor :

$$ZnO + 2\,HCl = ZnCl_2 + H_2O$$

$$ZnO + 2\,NaOH = Zn(ONa)_2 + H_2O$$

Întrucît oxizii acizi, oxizii bazici şi oxizii amfoteri au proprietatea de a da naştere la săruri cu acizii sau cu bazele, ei mai poartă numele şi de *oxizi salini.*

4. Oxiziii indiferenţi nu reacţionează cu acizii sau cu bazele, nici direct, nici indirect. Aceştia sînt : NO, CO etc.

5. Peroxiziii. Să considerăm formulele dezvoltate ale cîtorva compuşi oxigenaţi, ca MnO_2, PbO_2, Na_2O_2 şi BaO_2 :

$$O{=}Mn{=}O \qquad O{=}Pb{=}O \qquad Na{-}O{-}O{-}Na \qquad Ba\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}$$

Constatăm că în unii oxizi, totalitatea valenţelor oxigenului saturează afinitatea atomului metalic, în altele, o parte din aceste valenţe se saturează reciproc ; primele substanţe (MnO_2 şi PbO_2) sînt oxizi propriuzişi, celelalte se numesc *peroxizi* (Na_2O_2 şi BaO_2).

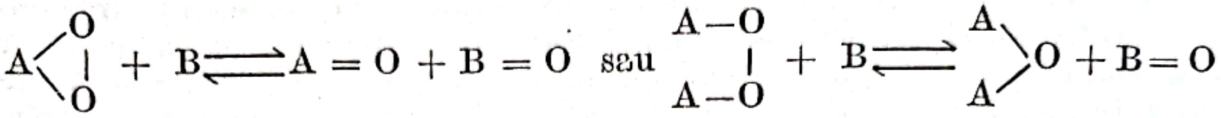
Unii peroxizi, ca cei de mai sus, sînt stabili şi se pot izola, alţii însă apar numai ca faze intermediare în reacţiile de oxidare şi sînt deci labili.

Formarea unor produse de adiţie ale oxigenului molecular cu diferite substanţe, ca fosforul de exemplu şi descompunerea acestor produse nestabile de constituţie peroxidică, cu formarea unui oxid stabil şi a oxigenului atomic, foarte activ, se numesc *autooxidare.*

Substanţele care pot forma astfel de produse de adiţie labilă de natură peroxidică se numesc *autooxidatori.* Formarea unui astfel de compus labil de natură peroxidică poate fi reprezentată schematic astfel :

$$A + O_2 = A\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix} \qquad \text{sau} \quad 2\,A + O_2 = \begin{matrix}A{-}O\\|\\A{-}O\end{matrix}$$

În prezența unei substanțe capabile să fie oxidată (deci în prezența unei substanțe reducătoare), peroxizii labili de mai sus se descompun imediat, punînd în libertate oxigen atomic, ce oxidează substanța reducătoare :



Substanțele care se oxidează cu oxigenul atomic provenit din descompunerea peroxidului labil se numesc *acceptori*.

Peroxizii trebuie trecuți numai formal în clasa oxizilor, ei fiind de fapt săruri ale unui acid foarte slab — peroxidul de hidrogen (apa oxigenată) — despre care vom vorbi mai departe.

Legăturile dintre atomii de oxigen ai ozonului sînt tot de natură peroxidică.

APA H_2O

Apa a fost considerată ca o substanță simplă pînă în a doua jumătate a secolului al XVIII-lea. Compoziția apei a fost stabilită de Gay-Lussac și Humboldt, în anul 1805.

Stare naturală. Viața plantelor și a animalelor este strîns legată de existența apei ; viața nu a putut lua naștere decît după ce s-a format apa pe pămînt.

La începutul formării pămîntului, cînd temperatura nebuloasei era de cîteva mii de grade, hidrogenul și oxigenul existau în această nebuloasă sub formă gazoasă. Prin scăderea temperaturii și deci o dată cu formarea scoarței pămîntului, hidrogenul s-a unit cu oxigenul, formînd apa. Ea a intrat în minereurile ce s-au format atunci drept apă de cristalizare sau ca incluzii. Restul apei, nelegată chimic, a dat naștere mărilor și oceanelor, în care s-a putut dezvolta viața la început.

Astăzi, găsim apă în natură sub cele trei stări de agregare *solidă*, constituind ghețarii, zăpada, gheața, poleiul și grindina, *lichidă*, constituind apele subterane ale izvoarelor, lacurilor, rîurilor, fluviilor, mărilor, oceanelor, și ceața și sub formă de *vapori*, constituind norii.

Apele naturale nu sînt niciodată chimic pure și ele conțin dizolvate substanțe gazoase (CO_2, O_2 etc.), săruri (NaCl, KCl, $MgCl_2$, $Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$, $CaCl_2$, $CaSO_4$, Na_2SO_4 etc.), substanțe organice și microorganisme. În apele naturale se găsesc combinații ce corespund la 30 de elemente, predominante fiind clorurile și sulfații de sodiu și de magneziu. Conținutul în săruri de potasiu al apelor naturale este mult mai mic decît conținutul acestora în compușii de sodiu și magneziu, aceasta datorită faptului că sărurile de potasiu sînt reținute adsorbtiv de vegetația solurilor.

Dintre apele naturale, cea mai curată este apa de ploaie, care are totuși dizolvate gaze, pulberi și microorganisme, pe care le ia din atmosferă ; urmează apoi apa izvoarelor și a fîntînilor, cu o cantitate de săruri dizolvate, care variază între 0,01 și 0,05 %. Apele rîurilor și fluviilor au pe lîngă

substanţe dizolvate şi multe substanţe în suspensie. Urmează apoi apele mărilor şi oceanelor, care au un conţinut în substanţe minerale, ce poate atinge 4%, în cea mai mare cantitate fiind clorura de sodiu.

Mai bogate în substanţe dizolvate sînt apele minerale, ce au o acţiune fiziologică mai mult sau mai puţin importantă şi care, după natura substanţelor dizolvate, poartă denumiri diferite, ca ape sulfuroase, feruginoase, iodurate, carbonatate, alcaline, sărate, amare, bromurate, arsenicale, radioactive etc.

Şi astăzi în interiorul pămîntului, în urma anumitor reacţii chimice, poate să se obţină apă. Această apă, ridicîndu-se la suprafaţa pămîntului, poate da naştere izvoarelor calde sau reci, constituind ceea ce numim ape juvenile.

Obţinerea apei potabile. La ţară, apa potabilă poate fi luată din izvoare sau fîntîni, iar la oraşe, ea este luată mai ales din apa rîurilor. Pentru ca această apă să devină potabilă, în primul rînd ea este lăsată în bazine mari mai mult timp, astfel ca suspensiile mari să se depună, apoi este filtrată, prin filtre de pietriş şi nisip, după care este sterilizată, trecînd prin ea clor, ozon sau adăugînd hipoclorit de sodiu, spre a distruge microorganismele. Cantitatea de clor de exemplu, necesară sterilizării, este de 0,7 g clor la tona de apă.

Obţinerea apei pentru industrie. Apa în industrie este utilizată mai ales pentru a produce aburi, ce dau forţa motrică.

Apa cu un conţinut ridicat în săruri de calciu şi de magneziu se numeşte *apă dură*, spre deosebire de *apa moale* (cum este apa de ploaie), în care nu există multe substanţe dizolvate.

Duritatea apei are o deosebită importanţă, atît cînd apa este utilizată la băut, dar mai ales ca apă pentru cazanele de vapori sau în industriile chimice şi alimentare, cît şi la spălat.

O apă dură nu este bună de băut deoarece are un gust sălciu; în ea nu fierb legumele şi carnea (ci dimpotrivă se întăresc); în cazanele producătoare de vapori, apa dură depune pe pereţii acestora cruste (piatră) aderente, iar rufele spălate cu o astfel de apă nu se usucă uşor.

Pentru alimentarea cu apă a cazanelor producătoare de vapori de apă se cere ca apa să nu fie dură.

Printre sărurile dizolvate în apă şi care determină duritatea acesteia merită o deosebită atenţie bicarbonatul de calciu şi bicarbonatul de magneziu, care la cald se descompun în carbonat de calciu şi respectiv de magneziu (insolubil), formînd crusta în cazane (iar în natură formînd stalactitele în peşteri) conform ecuaţiei:

$$\underset{\text{Bicarbonat de Ca}}{Ca(HCO_3)_2} \longrightarrow CO_2 + H_2O + \underset{\text{Carbonat de Ca}}{CaCO_3}$$

Cînd cantitatea de bicarbonat de calciu dizolvată în apă este mare, spunem că apa are o *duritate temporară* mare, iar dacă apa conţine în exces sulfaţi sau cloruri de calciu şi de magneziu, spunem că apa are o *duritate permanentă* mare.

Pentru înlăturarea durităţii apei se folosesc diverse procedee, dintre care cel mai des întîlnit este epurarea apei cu var şi sodă sau cu permutiţi.

În cazul îndepărtării durității apei cu var și sodă, au loc următoarele reacții chimice :

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3 + Na_2SO_4$$

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2\,CaCO_3 + 2\,H_2O$$

Deci varul îndepărtează duritatea temporară a apei, iar soda, duritatea permanentă.

În cazul îndepărtării durității apei cu permutiți, are loc o adsorbție de schimb între cationii permutitului și cationii ce formează duritatea apei. Dacă însemnăm cu P anionul unui permutit oarecare, formula permutitului de sodiu poate fi reprezentată prin PNa, iar schimbul de ioni poate fi reprezentat prin ecuația :

$$2\,PNa + Ca^{++} \longrightarrow P_2Ca + 2\,Na^{+}$$

Obținerea apei pure. Apa pură se obține prin distilare în alambicuri. Această apă găsește utilizare în laboratoare, la prepararea diferitelor soluții și în medicină, la prepararea medicamentelor. Apa distilată nu este bună de băut, ea fiind neplăcută și indigestă și neavînd nici un gust (este fadă).

Ca mod de formare a apei amintim că în toate reacțiile dintre un acid și o bază ia naștere apa :

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$

De asemenea, la tratarea unui oxid cu un acid se formează apă :

$$CaO + 2\,HCl = CaCl_2 + H_2O$$

Aceste două moduri de formare a apei, ca și formarea ei din elemente, nu constituie procedee de preparare a apei.

Proprietăți fizice. Este un lichid incolor, fără gust și miros ; privită printr-un strat gros (peste 5 m) are culoare albastră.

Densitatea apei prezintă un maximum la temperatura de 4° ; peste și sub această temperatură densitatea apei scade. Gheața la 0° are densitatea 0,9167, din care cauză gheața plutește pe apă. Datorită acestui fapt, apa din bazinele mari nu îngheață iarna pînă la fund și astfel viețuitoarele pot trăi și iarna în apă.

Apa joacă rolul de regulator al temperaturii pe pămînt, din cauză că ea are căldura specifică cea mai mare dintre toate substanțele solide și lichide. Din această cauză, apa se răcește mai încet iarna și se încălzește mai încet vara decît pămîntul înconjurător.

Temperatura de solidificare a apei a fost notată convențional cu 0°, iar aceea de fierbere la presiunea de 760 mm a fost notată cu 100°.

În stare solidă sau lichidă, apa emite vapori în mediul înconjurător, tensiunea vaporilor la o anumită temperatură avînd o valoare constantă. Evaporarea apei este un proces endoterm. La temperatura de 100°, tensiunea vaporilor apei devine egală cu presiunea atmosferică.

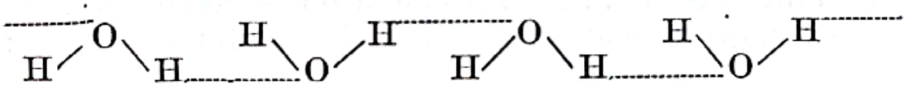
Vaporii de apă sînt alcătuiți în majoritatea lor din particule monomoleculare, spre deosebire de apa lichidă sau gheața, care sînt alcătuite

din molecule asociate, formula generală a apei în aceste cazuri fiind $(H_2O)_n$; în cazul apei lichide, n este cuprins între 2 și 6, iar în cazul gheții, între 8 și 10.

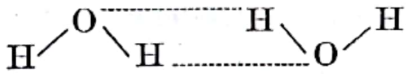
Fenomenul acesta de unire a mai multor molecule la un loc spre a se forma particule mai complicate — fără modificarea naturii chimice a substanței — se numește asociație moleculară.

Asocierea moleculelor și anomalia pe care o prezintă apa în ceea ce privește densitatea se datoresc atracției moleculelor de apă între ele, prin polii lor de sens contrar. Astfel, formarea moleculelor triple de apă s-ar datora acțiunii dipolilor și asocierea moleculelor s-ar face după cum urmează

Pe lîngă teoria dipolmomentului mai există și teoria că asocierea s-ar datora legăturilor de hidrogen dintre molecule. Atunci cînd atomul de hidrogen se leagă covalent de atomul unui element puternic electronegativ (ca în cazul oxigenului, fluorului etc.), el se mai poate lega și cu un alt atom al elementului respectiv, datorită faptului că hidrogenul prin pierderea singurului electron pe care îl are devine un nucleu foarte mic — fără straturi electronice — putînd astfel să fie atras de învelișul electronic al altui atom. Legăturile de hidrogen ale apei vor putea fi reprezentate schematic astfel :



Cînd asocierea apei este de forma $(H_2O)_2$, pot să apară și două legături de hidrogen, în care caz apa are cea mai mare stabilitate :



Proprietățile fizice ale apei chimic pure sînt luate ca unitate de măsură pentru anumite constante fizice : unitate de greutate (gramul), de densitate, de căldură specifică, de greutate specifică, de temperatură etc.

Proprietăți chimice. Apa dă naștere la trei tipuri de reacții chimice.

1. *Reacții de descompunere totală a apei în elemente.* Apa este o substanță care se descompune în elemente la temperaturi de peste 1 200°.

Diferitele elemente chimice pot descompune apa, fixînd fie hidrogenul, fie oxigenul, după cum caracterul lor electrochimic este electronegativ sau electropozitiv. Aceste elemente reacționează cu apa fie la rece, fie la cald, fie în stare de vapori.

a) Descompunerea apei cu fixarea hidrogenului are loc sub acțiunea elementelor foarte electronegative, cum sînt halogenii ; fluorul de exemplu

descompune apa chiar la rece, spre a da naştere acidului fluorhidric şi oxigenului atomic :

$$F_2 + H_2O = 2\,HF + O$$

b) Descompunerea apei cu fixarea oxigenului are loc sub acţiunea elementelor electropozitive. Astfel sodiul, potasiul, calciul descompun apa chiar la rece, spre a da naştere hidroxizilor corespunzători şi hidrogenului :

$$2\,Na\ (sau\ 2\,K) + 2\,H_2O = 2\,NaOH\ (sau\ 2\,KOH) + H_2$$

$$Ca + 2\,H_2O = Ca(OH)_2 + H_2$$

O reacţie analogă provoacă şi magneziul metalic, dar numai la o încălzire peste 50° ; se formează în acest caz oxid de magneziu şi hidrogen :

$$Mg + H_2O = MgO + H_2$$

Tot în această categorie intră şi reacţiile de descompunere a apei cu ajutorul cărbunelui înroşit sau al fierului încălzit la temperaturi de peste 570°.

Dintre elementele mai ales electronegative, numai oxigenul, azotul, seleniu, telurul, arsenul şi antimoniul nu reacţionează direct cu apa.

2. *Reacţii de descompunere a apei în componenţi* H *şi* OH.

a) Reacţii de substituţie. Multe substanţe compuse pot da cu apa reacţii de substituţie, în care diferiţii componenţi moleculari se repartizează după afinităţi. Astfel, triclorura de fosfor se descompune în prezenţa apei spre a da naştere acidului fosforos şi acidului clorhidric :

$$PCl_3 + 3\,H_2O = H_3PO_3 + 3\,HCl$$

Observăm că în acest caz oxidrilul apei s-a fixat pe un atom de fosfor, în timp ce formarea acidului clorhidric este datorită antagonismului electrochimic mai pronunţat dintre clor şi hidrogen, decît dintre clor şi fosfor.

Carbura de calciu (carbidul) se descompune în prezenţa apei spre a da acetilenă şi hidroxid de calciu ; în acest caz, oxidrilul apei s-a fixat pe atomul de calciu, iar reacţia este datorită antagonismului electrochimic mai pronunţat dintre calciu şi oxigen, decît dintre calciu si carbon :

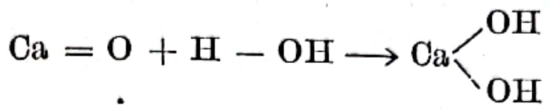
$$C_2Ca + 2\,H_2O = C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

Astfel de descompuneri pe care le provoacă apa se numesc — după cum ştim — reacţii de descompunere hidrolitică sau de hidroliză.

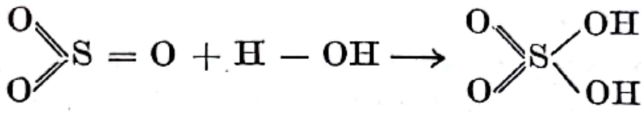
Ca regulă generală, în fenomenele de hidroliză, gruparea oxidril se fixează pe elementul mai electropozitiv al substanţei ce se descompune, iar hidrogenul pe elementul mai electronegativ.

b) Reacţii de adiţie. Numeroşi oxizi, acizi sau bazici se combină cu apa spre a da naştere acidului sau bazei corespunzătoare ; în aceste

reacţii, apa devine apă de constituţie. Astfel, oxidul de calciu adiţionează apa spre a trece în hidroxid de calciu :



De asemenea, trioxidul de sulf (anhidrida sulfurică) adiţionează apa spre a tece în acid sulfuric :



3. *Reacţii datorite acţiunii catalitice a umidităţii.*

Vaporii de apă au o acţiune catalitică foarte importantă. Multe reacţii pe care le cunoaştem ca foarte violente, cum este combinarea unui amestec de hidrogen şi oxigen sub acţiunea unei scîntei electrice sau a flăcării, nu pot avea loc dacă cele două gaze sînt perfect uscate, deşi ştim că afinitatea lor reciprocă este foarte mare. Iată şi alte exemple de reacţii care nu se petrec decît în prezenţa unor urme de umiditate :

$$H_2 + Cl_2 = 2\,HCl$$

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl.$$

APA GREA D_2O

Apa grea este o combinaţie a deuteriului (izotopului hidrogenului, care are simbolul *D* şi greutatea atomică 2,01353) cu oxigenul. A fost descoperită în anul 1933 şi poate fi preparată prin electroliza fracţionată a apei alcalinizate, utilizînd electrozi de nichel.

În realitate, apa obişnuită este un amestec de H_2O, D_2O şi HDO, apa grea, ca şi HDO, găsindu-se însă în proporţii foarte mici : din 200 l apă obişnuită se obţine 1 cm^3 apă grea.

Proprietăţile fizice ale apei grele sînt diferite de ale apei obişnuite ; astfel, ea îngheaţă la 3,82°, fierbe la 101,42° şi are densitatea maximă la 11,6°. Solubilitatea sărurilor în apa grea este mai mică decît în apa obişnuită.

Ca proprietăţi chimice ea reacţionează mai lent decît apa obişnuită.

Ca proprietăţi fiziologice, în apa grea nu se pot dezvolta organismele vii, care se găsesc în apa obişnuită ; la fel seminţele ce au fost ţinute în apă grea nu mai încolţesc, apa grea diminuînd funcţionarea normală a protoplasmei.

Este întrebuinţată la micşorarea vitezei neutronilor care iau naştere la dezintegrarea uraniului 235, ca şi la obţinerea deuteriului (hidrogenului greu).

APA OXIGENATĂ H_2O_2

Stare naturală. În natură, apa oxigenată se găsește în cantități mici în atmosferă, luînd naștere din hidrogen și oxigen, sub influența radiațiilor ultraviolete. De asemenea, în proporții foarte mici se află și în apa de ploaie.

Sînt unele secreții vegetale sau animale care conțin apa oxigenată, ea fiind un produs intermediar în procesele de asimilație și de respirație.

Preparare:

1. Sinteza apei oxigenate din elemente se poate face trimițînd sub presiune oxigen molecular asupra catodului, în timpul electrolizei apei; hidrogenul în stare născîndă care se formează la catod reacționează în acest caz cu oxigenul molecular, conform relației:

$$O_2 + 2\,H = H_2O_2 + 46{,}8 \text{ cal.}$$

2. În atmosferă, apa oxigenată se formează prin acțiunea luminii solare (mai ales a radiațiilor ultraviolete) asupra vaporilor de apă:

$$2\,H_2O + O_2 = 2\,H_2O_2$$

3. În laborator și în industrie, apa oxigenată se obține îndeosebi prin descompunerea la rece a peroxizilor cu acizi minerali; se întrebuințează în acest scop mai ales peroxidul de bariu (metoda veche) și cel de sodiu, numit și oxilită (metoda nouă):

$$H_2SO_4 + Ba\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix} \longrightarrow BaSO_4 + \begin{matrix}H-O\\|\\H-O\end{matrix}$$

$$H_2SO_4 + \begin{matrix}Na-O\\|\\Na-O\end{matrix} \longrightarrow Na_2SO_4 + \begin{matrix}H-O\\|\\H-O\end{matrix}$$

Apa oxigenată este deci și ea un peroxid și anume *peroxid de hidrogen*.

Proprietăți fizice. Este un lichid siropos, mai greu decît apa ($d = 1{,}46$ la 0°), incolor în strat subțire, albastru într-un strat mai gros. Fierbe la 80° (dacă presiunea este de 47 mm). Sub formă solidă se prezintă ca cristale aciculare. Se topește la 10,7°. Se amestecă cu apa în orice proporție, iar soluțiile sînt cu atît mai stabile, cu cît ele sînt mai diluate. Soluțiile diluate pot fi păstrate timp îndelungat într-un loc răcoros și la întuneric; căldura și lumina accelerează descompunerea apei oxigenate.

Proprietăți chimice. Apa oxigenată are formula structurală H—O—O—H, ea fiind un peroxid de hidrogen, cu proprietăți ușor acide, ce acționează ca un acid foarte slab, bibazic, avînd pH = 6. Disocierea în ioni a apei oxigenate puse în apă se face după ecuațiile:

$$H_2O_2 \rightleftharpoons H^+ + HO_2^-$$
$$HO_2^- \rightleftharpoons H^+ + O_2^{--}$$

Scanned with OKEN Scanner

Că apa oxigenată este un foarte slab acid rezultă din faptul că ea intră direct în reacția de schimb cu unele baze, formînd peroxizi, care pot fi considerați ca săruri ale peroxidului de hidrogen, astfel :

$$Ba(OH)_2 + H_2O_2 = BaO_2 + 2\,H_2O$$

Peroxizii — prin tratarea lor cu acizi — dau apă oxigenată și sarea acidului respectiv, la fel ca și în cazul obținerii acizilor din sarea lor, prin tratare cu un acid mai puternic.

Apa oxigenată este instabilă, ea descompunîndu-se la cald după ecuația :

$$H_2O_2 = H_2O + O$$

Reacția este exotermă, ceea ce înseamnă că, în comparație cu apa obișnuită, apa oxigenată este un compus endoterm, de unde și stabilitatea ei mai redusă.

La temperatura de 20°, descompunerea de mai sus nu are loc decît dacă apa oxigenată se găsește în soluție concentrată.

Descompunerea ei poate fi catalizată de multe substanțe, ca : argintul aurul, platina, cărbunele (în pulbere), bioxidul de mangan, sîngele etc., în care caz ea are loc prin simplul contact la rece. Dacă însă acești catalizatori (și oricare alții) se tratează în prealabil cu substanțe toxice — ca cianura de potasiu, hidrogenul sulfurat, arsenul etc. — descompunerea catalitică încetează din cauza otrăvirii catalizatorului. Astfel sîngele, care-și datorește acțiunea catalitică unui catalizator natural, de origine organică, unui ferment numit *catalază*, devine inactiv față de apa oxigenată după otrăvire cu cianura de potasiu.

Și alte substanțe încetinesc descompunerea apei oxigenate, ca de exemplu glicerina, camforul, eterul sulfuric, unele săruri ale acidului fosforic etc., aceste substanțe denumindu-se *stabilizatori*.

Apa oxigenată din comerț — preparată din peroxizi, prin tratarea acestora cu acid sulfuric — are concentrația maximă de 30 % și poartă numele de *perhidrol*.

Dezvoltînd ușor oxigen, apa oxigenată dă naștere la două tipuri de reacții :

1. *Reacții de oxidare.* Sulfitul de sodiu este oxidat de apa oxigenată în sulfat de sodiu :

$$Na_2SO_3 + H_2O_2 \longrightarrow Na_2SO_4 + H_2O$$

Sulfura de plumb este oxidată de apa oxigenată, dînd sulfat de plumb :

$$PbS + 4\,H_2O_2 \longrightarrow PbSO_4 + 4\,H_2O$$

Pentru proprietățile sale oxidante apa oxigenată este utilizată la spălarea picturilor lucrate în ceruză (carbonat bazic de plumb).

Acidul iodhidric este oxidat în iod liber și apă :

$$2\,HI + H_2O_2 \longrightarrow I_2 + 2\,H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

2. *Reacții de reducere.* Hipocloritul de sodiu își pierde oxigenul în prezența apei oxigenate, reducîndu-se în NaCl:

$$NaClO + H_2O_2 \longrightarrow NaCl + H_2O + O_2.$$

Ozonul este redus la oxigen:

$$H_2O_2 + O_3 \longrightarrow H_2O + 2\,O_2$$

iar clorul cu apa oxigenată dă acid clorhidric și oxigen:

$$Cl_2 + H_2O_2 \longrightarrow 2\,HCl + O_2.$$

Apa oxigenată are rolul de reducător, cedînd doi electroni atomilor de clor și transformîndu-se într-o moleculă neutră de oxigen.

Proprietăți fiziologice. Apa oxigenată apare ca un produs intermediar în procesele de oxidare din organism.

Întrebuințări. Ea servește ca decolorant și dezinfectant. Cu apă oxigenată se decolorează diferitele fibre, părul, paiele, penele, bureții, fildeșul, lîna, bumbacul, mătasea naturală și cea vegetală, pieile, blănurile, precum și diferite substanțe ca: cleiurile, amidonul, grăsimea, uleiul etc. Distrugînd substanțele colorante, apa oxigenată nu atacă aproape de loc materialul supus albirii. Mai este întrebuințată — după cum am mai arătat — la restabilirea picturilor vechi. Substanțele utilizate astăzi ca înălbitoare la spălat sînt combinații care puse în apă dau apă oxigenată. Ca dezinfectant este utilizată de obicei în concentrație de 3% pentru distrugerea microorganismelor, ca apă de gură, pentru gargară, spălarea rănilor, precum și în cosmetică.

În concentrații mari de 80—90% este utilizată ca sursă de oxigen pentru motoarele submarinelor și torpilelor, precum și sursă de energie pentru propulsia avioanelor și proiectilelor zburătoare. Amestecată cu unele materiale combustibile este folosită la obținerea amestecurilor explozive.

ELEMENTELE DIN GRUPA A VII-a A SISTEMULUI PERIODIC

Tabelul 40

Elementul	Simbolul	Nr. de ordine	Greutatea atomică	Punctul de topire	Punctul de fierbere	Valența
Fluor	F	9	19,00	−223°	−187,9°	I
Clor	Cl	17	35,457	−102°,4	− 34°	I, III, V, VII
Brom	Br	35	79,916	− 7°,3	+ 58,8	I, III, V
Iod	I	53	126,91	+113,7	+184,5	I, III, V, VII

Considerații generale. Numele de halogen înseamnă generator de sare; el vine de la proprietatea pe care o au halogenii de a forma cu ușurință săruri tipice, cum este NaCl, clorura de sodiu.

Scanned with OKEN Scanner

În această grupă intră fluorul, clorul, bromul și iodul și elementul cu numărul de ordine 85 astatiniu, obținut numai pe cale artificială.

Toate aceste elemente au molecula formată din doi atomi, sînt deci biatomice.

După cum rezultă din structura lor electronică, atomii halogenilor se caracterizează prin prezența a șapte electroni în stratul periferic. Deoarece pînă la configurația stabilă a stratului periferic lipsește numai cîte un electron, atomii acestor elemente au tendința de a capta un electron și deci de a manifesta un caracter electronegativ, un caracter metaloidic tipic. Halogenii sînt în primul rînd metaloizi monovalenți. Pe de altă parte, valența lor pozitivă maximă este egală cu 7. La brom se cunosc combinații cu valența maximă 5, iar la fluor se cunosc numai combinații cu fluor monovalent. Tendința pe care o au atomii halogenilor de a capta un electron pentru a trece în ioni negativi monovalenți este mare. Această tendință scade pentru diferiții halogeni o dată cu creșterea volumului lor atomic. Din această cauză, cel mai electronegativ este fluorul, iar cel mai puțin iodul. Pentru acest motiv atomul mai electronegativ poate capta electroni de la ionul de halogen mai puțin electronegativ. Atomul de fluor poate deci capta un electron de la ionul de clor, brom sau iod; atomul de clor poate capta un electron de la ionul de brom, iod etc., adică:

$$F + Cl^- (Br^-, I^-) \longrightarrow F^- + Cl\,(Br, I)$$

$$Cl + Br^- (I^-) \longrightarrow Cl^- + Br\,(I), \text{ etc.}$$

Ușurința de a capta electroni, ușurința de ionizare a atomului de halogen crește de la iod la fluor, deci cu cît electronii din stratul periferic sînt mai apropiați între ei și cu cît stratul este mai mic (cu cît volumul atomic este mai mic).

Ușurința de a capta electroni, afinitatea atomului pentru electroni, este măsurată de energia calorică, care se dezvoltă cînd această captare are loc. În cazul diferiților halogeni, afinitatea lor pentru electroni rezultă din următoarele date termice:

halogenul	F	Cl	Br	I
raza atomului (Å)	1,33	1,81	1,96	2,20
afinitatea pentru electroni (K cal)	95	86	82	75

Fiind cel mai electronegativ, fluorul formează cu elementele electropozitive combinațiile cele mai stabile, iar iodul combinațiile cele mai puțin stabile. Din această cauză, acidul fluorhidric, de exemplu, se disociază cel mai puțin în soluție, iar acidul iodhidric cel mai mult. De aici rezultă că ușurința de desprindere a unui ion din molecula electrolitului său este cu atît mai mică, cu cît ușurința de ionizare a atomului ce formează electrolitul este mai mare. Între hidracizi, acidul fluorhidric este deci cel mai slab, pentru motivul că fluorul are cea mai mare afinitate pentru electroni, adică cea mai mare ușurință de ionizare și deci pentru că este cel mai electronegativ.

Trebuie deci să facem o distincție între ușurința de ionizare a unui atom și ușurința de desprindere a unui ion din molecula electrolitului său.

Scanned with OKEN Scanner

FLUORUL F_2

Stare naturală. Nu se găseşte liber în natură, ci numai sub formă de combinaţii, ca fluorura de calciu sau fluorina CaF_2, criolitul — fluorură dublă de aluminiu şi sodiu — $AlF_3 \cdot 3NaF$, apatita sau fluofosfatul de calciu $3\,(PO_4)_2Ca_3 \cdot CaF_2$ etc.

Din regnul mineral, fluorul se răspîndeşte şi în sol şi de aici el trece în plante (mai ales în frunze) şi animale, care conţin mici cantităţi din acest element; oamenii şi animalele au în smaltul dinţilor şi în oase, fluor, mai ales sub formă de fluorură de calciu. Îl găsim în ouă, lapte etc.

Preparare. Se prepară prin două metode.

a) Supunînd electrolizei acidul fluorhidric lichid anhidru, căruia i s-a adăugat 20% fluorură de potasiu. Electroliza trebuie făcută în vase de cupru, cu electrozi de platină sau cu anodul de nichel, catodul fiind de nichel sau cupru; fluorura de potasiu este descompusă de curentul electric, fluorul se duce la anod, iar potasiul reacţionează la catod, cu excesul de acid fluorhidric:

$$KF \longrightarrow K^+ + F^-$$
$$HF + K^+ \longrightarrow KF + H^+$$

La polul pozitiv se dezvoltă fluorul, la polul negativ hidrogenul. Temperatura la care se obţine astfel fluorul este de —23°.

b) O metodă mai nouă (1925) şi mai ieftină de preparare a fluorului constă din a supune electrolizei hidroflorura de potasiu topită KHF_2, Şi în prima şi în a doua metodă nu se supune electrolizei acidul fluorhidric anhidru, deoarece el nu conduce curentul electric.

Vasele în care se prepară fluorul nu vor fi confecţionate din sticlă, deoarece fluorul atacă sticla. Întrucît el reacţionează cu majoritatea metalelor la —23°, vasele pot fi făcute din platină, cupru, nichel sau argint, în care caz se formează fluoruri insolubile la suprafaţa metalului, care opresc atacul mai profund al vasului.

Proprietăţi fizice. Fluorul este un gaz galben-verzui, cu densitatea 1,26, care se lichefiază la —187°,9 şi se solidifică la —223°. Are miros iritant, pătrunzător. Lichid, are culoarea galbenă-deschis; solid, la temperatura de —223° pînă la —252° este alb sau galben-deschis, iar sub —252° este incolor.

Proprietăţi chimice. Fluorul este un element cu un caracter electronegativ foarte pronunţat: activitatea sa chimică este considerabilă din această cauză.

El se combină cu hidrogenul cu o deosebită violenţă; de asemenea, se combină cu toate metalele, precum şi cu cele mai multe elemente de tip metaloidic (elemente mai ales electronegative), în afară de gazele inerte, şi de elementele al căror caracter electronegativ este foarte pronunţat, cum sînt clorul, oxigenul şi azotul. Lebeau a arătat însă că fluorul dă un oxid de tipul F_2O, foarte greu, stabil numai la temperaturi scăzute.

a) Combinarea fluorului cu hidrogenul se face cu aprindere şi este de o deosebită violenţă; se formează astfel acidul fluorhidric:

$$F_2 + H_2 = 2\,HF + (2 \times 38{,}9)\ \text{Kcal.}$$

Această combinare poate avea loc şi la temperatura de —252° şi este singura reacţie cunoscută care are loc la o temperatură atît de joasă.

b) Combinarea fluorului cu elementele de tip metalic are loc la rece; argintul, aurul şi platina nu sînt atacaţi decît la cald; metalele alcaline şi alcalino-pămîntoase se aprind în fluor. Cuprul şi nichelul nu sînt atacate la rece decît la suprafaţă, deoarece stratul superficial de fluorură de cupru sau nichel format, apără restul metalului. Acelaşi fenomen are loc cu aluminiul, bismutul, cromul, aurul, iridiul, fierul, manganul, paladiul, ruteniul, argintul şi staniul.

Multe metale, care în stare compactă sînt slab atacate de fluor, reacţionează energic, dînd fluoruri, cînd sînt fin divizate.

c) Combinarea fluorului cu metaloizii (brom, iod, sulf, fosfor, arsen, antimoniu) are loc cu dezvoltare de căldură şi lumină. Cu sulful se obţine o hexafluorură SF_6, foarte stabilă, cu fosforul şi arsenul se obţin pentafluoruri PF_5, AsF_5 etc.

Carbonul, care nu este atacat de clor la nici o temperatură se combină cu fluorul şi anume cu carbonul amorf la rece, cu grafitul la roşu, iar cu diamantul la temperaturi şi mai înalte, formîndu-se tetrafluorura de carbon CF_4.

Siliciul cristalizat se aprinde în fluor, dînd tetrafluorură de siliciu SiF_4, iar borul dă trifluorura de bor BF_3.

d) Acţiunea fluorului asupra substanţelor compuse este determinată îndeosebi de marea sa afinitate pentru hidrogen şi elementele puternic electropozitive.

Astfel:

— Apa este descompusă la rece, cu formare de oxigen atomic:

$$H_2O + F_2 = 2\,HF + O$$

— De asemenea, fluorul descompune uşor oxizii metalelor (oxidul de calciu, de exemplu, este descompus cu incandescenţă şi se formează fluorura de calciu):

$$2\,CaO + 2\,F_2 = 2\,CaF_2 + O_2$$

— Unii oxizi ai metaloizilor sînt atacaţi şi ei de fluor, ca de exemplu silicea SiO_2, care este transformată în tetrafluorură de siliciu SiF_4, dar numai în prezenţa a mici cantităţi de acid fluorhidric:

$$SiO_2 + 2F_2 = SiF_4 + O_2$$

— Toate combinaţiile hidrogenate sînt distruse de fluor, din cauza marii lui afinităţi pentru hidrogen. Astfel, acizii clorhidric, bromhidric, iodhidric se aprind în contact cu fluorul care le ia hidrogenul, în timp ce halogenul rămîne sau se combină cu excesul de fluor:

$$2\,HCl + F_2 = 2\,HF + Cl_2$$

Tot astfel hidrocarburile sînt descompuse cu incandescenţă de fluor.

În mod analog, afinitatea fluorului pentru metale face ca acesta să deplaseze clorul, bromul şi iodul din compuşii lor metalici.

Scanned with OKEN Scanner

Proprietăți fiziologice. Fluorul liber este o otravă puternică. Inspirat chiar în cantități mici provoacă iritarea puternică a căilor respiratorii și inflamarea mucoasei gîtului și nasului; în cantitate mai mare produce intoxicații grave ale organismului.

Întrebuințări. Fluorul gazos este folosit în laboratoare pentru scopuri științifice, precum și pentru obținerea unor derivați fluorurați foarte prețioși ai hidrocarburilor, utilizați ca lubrifianți stabili la temperaturi înalte, precum și pentru distrugerea bacteriilor nocive în fermentație.

CLORUL Cl_2

Stare naturală. Nu se găsește liber în natură, ci numai sub formă de combinații, ca de exemplu acid clorhidric, în gazele vulcanice, clorură de sodiu, de potasiu, de magneziu etc., în apa mărilor și în zăcămintele de sare. Ocnele noastre de sare (de la Tg. Ocna, Uioara, Slănic-Prahova, Ocnele Mari etc.) conțin aproape numai clorură de sodiu, altele însă, ca cele de la Solikamsk (U.R.S.S.), de la Strassfurt (Germania) conțin și alte cloruri. Astfel, compoziția medie a zăcămintelor de la Strassfurt este:

— sare gemă ($NaCl$), 25%
— carnalită ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$), 55%
— kiserită ($MgSO_4 \cdot H_2O$), 1 16%
— tachyhidrită ($CaCl_2MgCl_2 \cdot 12\ H_2O$), 4%

Carnalita, care la Strassfurt formează un strat superior de 42 m grosime, conține și mici cantități de bromură de magneziu $MgBr_2$.

Apa de mare conține aproximativ 3% cloruri, în cea mai mare parte sub formă de clorură de sodiu.

Preparare. Materia primă întrebuințată în industrie pentru obținerea clorului este sarea gemă, din care clorul se prepară fie prin procedee electrolitice, fie prin metode chimice.

a) *Procedeul electrolitic* este bazat pe electroliza unei soluții apoase de clorură de sodiu, care se face în industrie pentru obținerea hidroxidului de sodiu, și care dă naștere ca produse secundare hidrogenului și clorului:

$$2\ NaCl \longrightarrow 2\ Na^+ + 2\ Cl^-$$
la anod: $2\ Cl^- + 2\ e^- \longrightarrow 2\ Cl$
la catod: $2\ Na^+ + 2\ e^- \longrightarrow 2\ Na$
$$2\ Na + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ NaOH + H_2$$

De obicei, clorul format este adsorbit în lapte de var, cu care se combină, dînd clorura de var, un dezinfectant foarte întrebuințat:

$$Cl_2 + Ca(OH)_2 = CaOCl_2 + H_2O$$

Comprimat la temperatura ordinară, el se lichefiază, fiind înmagazinat în cilindri de oțel. Se mai poate obține și supunînd electrolizei clorura de sodiu topită.

b) *Procedeele chimice* care servesc la obținerea clorului în industrie se bazează pe oxidarea acidului clorhidric, obținut în prealabil din tratarea clorurii de sodiu cu acidul sulfuric :

$$2\,NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HCl.$$

Acidul clorhidric astfel obținut se poate oxida, de exemplu cu piroluzită, care se transformă în tetraclorură de mangan nestabilă, ce se descompune prin încălzire în clor și clorură manganoasă :

$$MnO_2 + 4\,HCl = MnCl_4 + 2\,H_2O$$

$$MnCl_4 = MnCl_2 + Cl_2.$$

Această metodă clasică se utilizează și la prepararea clorului în laborator și poartă numele de *procedeul Weldon*. În loc de MnO_2 se poate utiliza bioxidul de plumb PbO_2, dînd $PbCl_4$, instabilă, ce dă $PbCl_2$ și Cl_2.

Clorul se poate obține și prin oxidare catalitică, trecînd aer peste acid clorhidric la temperatura de 400° și utilizîndu-se drept catalizator clorura cuprică :

$$4\,HCl + (aer)\,O_2 \underset{\text{peste } 600^0}{\overset{400^0\ CuCl_2}{\rightleftharpoons}} 2\,H_2O + 2\,Cl_2$$

Se obține 70% clor, iar peste 600°, procesul chimic are loc în sens contrar. Acest procedeu poartă numele de *procedeul Deacon*, care nu mai este folosit astăzi.

În afară de reacția de oxidare a acidului clorhidric cu piroluzită, văzută mai sus, clorul se mai poate obține în laborator și prin următoarele reacții, tot de oxidare a acidului clorhidric.

1. Oxidarea cu hipoclorit de sodiu NaClO sau alți hipocloriți ; reacția trece prin două faze și anume : acidul clorhidric pune mai întîi în libertate acidul hipocloros din hipocloritul de sodiu, iar acest din urmă acid, avînd proprietăți oxidante, oxidează o nouă moleculă de acid clorhidric :

$$NaClO + HCl \longrightarrow NaCl + HClO$$

$$HClO + HCl \longrightarrow H_2O + Cl_2$$

sau în total :

$$NaClO + 2\,HCl \longrightarrow NaCl + H_2O + Cl_2.$$

2. Mecanismul oxidării cu clorură de var este asemănător celui de mai sus :

$$Cl - Ca - O - Cl + HCl \longrightarrow CaCl_2 + HClO$$

$$HClO + HCl \longrightarrow H_2O + Cl_2$$

sau în total :

$$CaOCl_2 + 2\,HCl \longrightarrow CaCl_2 + H_2O + Cl_2.$$

Scanned with OKEN Scanner

3. Oxidarea cu bicromat de potasiu, la cald. Ştim că bicromatul de potasiu poate reacţiona cu acizii spre a da naştere acidului bicromic, nestabil :

$$K_2Cr_2O_7 + 2\,HCl \longrightarrow H_2Cr_2O_7 + 2\,KCl$$

Acesta oxidează excesul de acid clorhidric în clor, în timp ce cromul hexavalent din acidul bicromic se reduce în crom trivalent :

$$H_2Cr_2O_7 + 12\,HCl \longrightarrow 2\,CrCl_3 + 7\,H_2O + 3\,Cl_2$$

vom avea deci în total :

$$K_2Cr_2O_7 + 14\,HCl \longrightarrow 2\,KCl + 2\,CrCl_3 + 7\,H_2O + 3\,Cl_2$$

4. Oxidarea cu permanganat de potasiu, la cald. Şi în acest caz se formează mai întîi acidul permanganic nestabil, care apoi oxidează excesul de acid clorhidric, în timp ce manganul heptavalent se reduce pînă la mangan bivalent :

$$2\,KMnO_4 + 2\,HCl \longrightarrow 2\,KCl + 2\,HMnO_4$$
$$2\,HMnO_4 + 14\,HCl \longrightarrow 2\,MnCl_2 + 8\,H_2O + 5\,Cl_2$$

sau în total :

$$2\,KMnO_4 + 16\,HCl \longrightarrow 2\,KCl + 2\,MnCl_2 + 8\,H_2O + 5\,Cl_2$$

Oxidarea acidului clorhidric poate fi făcută şi cu ajutorul cloratului de potasiu, punîndu-se mai întîi în libertate acidul cloric :

$$HCl + KClO_3 \longrightarrow HClO_3 + KCl$$
$$5\,HCl + HClO_3 \longrightarrow 3\,Cl_2 + 3\,H_2O$$

sau în total :

$$6\,HCl + KClO_3 \longrightarrow 3\,Cl_2 + KCl + 3\,H_2O$$

Pe lîngă aceste metode de preparare a clorului, el mai poate fi obţinut şi prin disocierea termică a clorurilor metalelor rare, ca de exemplu a clorurii de aur, platin etc. :

$$2\,AuCl_3 \longrightarrow 2\,Au + 3\,Cl_2$$

Proprietăţi fizice. Clorul este un gaz galben-verzui, sufocant. Se dizolvă în apă, dînd apă de clor. Cărbunele îl adsoarbe şi în această stare de adsorbţie pe cărbune, clorul devine din punct de vedere chimic mai activ ; introdus în starea aceasta în apă, clorul o descompune cu formare de acid clorhidric, în timp ce oxigenul, pus în libertate din apă, oxidează cărbunele în bioxid de carbon.

Clorul se lichefiază la temperatura obişnuită, cînd este supus la o presiune de 6 atmosfere ; la presiunea atmosferică, el se lichefiază la temperatura de $-33°,9$; solidificarea lui se face la $-102°$. Molecula clorului este biatomică, iar densitatea lui la 0° este de 2,49.

Un volum de apă dizolvă la temperatura camerei 2,5 volume de clor gazos, dînd apa de clor.

Soluţia saturată de clor, prin răcire sub $+8°$, depune cristale incolore, ce au compoziţia $Cl_2 \cdot 8\,H_2O$ — hidrat de clor — puţin stabil.

Proprietăți chimice. Clorul se combină direct, la rece sau la cald, cu toate elementele, în afară de fluor, oxigen, azot, carbon, iridiu și gazele rare. El este deci unul din elementele cele mai active.

Totuși, capacitatea atomului de clor de a se transforma în ion este mai mică decît a fluorului, cu alte cuvinte ușurința de captare a unui electron este mai mare la fluor decît la clor, după cum rezultă și din următoarele ecuații termochimice :

$$F + e^- \longrightarrow F^- + 93 \text{ cal.}$$
$$Cl + e^- \longrightarrow Cl^- + 85 \text{ cal.}$$

Din această cauză, atomul de fluor este capabil să capteze un electron de la ionul de clor, ceea ce înseamnă că fluorul poate înlocui clorul în combinațiile sale :

$$F + Cl^- \longrightarrow F^- + Cl$$

Toate acestea ne arată că clorul are un caracter electronegativ mai puțin pronunțat decît fluorul.

1. *Reacții de combinare.* Clorul dă reacții de adiție atît cu elementele, cît și cu substanțele compuse.

a) Cu hidrogenul de pildă, el se combină, formînd acid clorhidric ; reacția are loc cu explozie în lumină puternică directă (reacție fotochimică) sau după aprindere, încet în lumină difuză și foarte încet la întuneric.

$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\,HCl$$

Faptul că clorul nu acționează la întuneric, ci numai printr-o reacție fotochimică, se explică prin aceea că el, sub influența razelor solare, se descompune din molecule în atomi :

$$Cl_2 \longrightarrow 2\,Cl$$

Atomii de clor formați fiind mai activi vor reacționa cu moleculele de hidrogen :

$$Cl + H_2 \longrightarrow HCl + H$$

Hidrogenul format va descompune restul moleculelor ce nu au suferit reacția fotochimică :

$$H + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl$$

sau mai expresiv :

$$Cl_2 \longrightarrow Cl + Cl$$
$$Cl + H_2 \longrightarrow HCl + H$$
$$H + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl \text{ etc.}$$

Astfel de reacții poartă numele de *reacții înlănțuite.*

b) Clorul se combină cu toate metalele, în afară de iridiu, formînd cloruri și dezvoltînd multă căldură. Astfel, combinarea clorului cu potasiul se face chiar la rece, din cauza caracterului electrochimic net antagonist ale acestor două elemente :

$$2\,K + Cl_2 \longrightarrow 2\,KCl$$

Foarte multe metale — sodiul, magneziul, cuprul, staniul, aluminiul, fierul etc. — ard în clor, dacă au fost încălzite și aprinse în prealabil în aer. Aurul și platina se combină și ele cu clorul, însă în prezența apei.

Formele superioare de combinaţie se obţin în general prin acţiunea clorului asupra metalelor (de exemplu, clorura ferică $FeCl_3$ şi nu clorura feroasă $FeCl_2$), cu excepţia cazurilor cînd forma superioară nu este stabilă în condiţiile în care se face experienţa (de aceea se obţine de exemplu clorura cuproasă CuCl şi nu clorura cuprică $CuCl_2$).

c) Cu metaloizii, clorul se combină mai greu decît cu metalele — cum este lesne de înţeles — şi anume cu atît mai greu, cu cît metaloidul din aceeaşi grupă are o greutate mai mică şi cu cît metaloidul din aceeaşi perioadă a sistemului are o greutate mai mare.

După cum am văzut însă, clasificarea elementelor în metaloizi şi metale nu este riguroasă, astfel încît dacă generalizăm putem spune că uşurinţa de combinare a clorului cu diferitele elemente este cu atît mai mare, cu cît antagonismul electrochimic dintre clor şi celălalt element este mai mare.

Din această cauză, combinarea la rece a clorului cu fluorul, oxigenul, azotul şi carbonul nu are loc. Combinaţiile oxigenate ale clorului nu se pot obţine prin acţiunea directă a clorului asupra oxigenului.

Cu ceilalţi metaloizi, clorul reacţionează după legea amintită a antagonismului, astfel:

$$I_2 + 3\,Cl_2 \longrightarrow 2\,ICl_3$$

Fosforul, arsenul şi antimoniul ard în clor cu formarea triclorurilor respective:

$$P_4\ (\text{sau As, Sb}) + 6\,Cl_2 \longrightarrow 4\,PCl_3\ (\text{sau } AsCl_3,\ SbCl_3)$$

Cu un exces de clor, triclorura de fosfor sau de antimoniu dă pentaclorurile corespunzătoare ($AsCl_5$ este nestabilă la temperaturi mai mari de $-28°$):

$$PCl_3\ (\text{sau } SbCl_3) + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{solidă}}{PCl_5}\ (\text{sau } \underset{\text{lichidă}}{SbCl_5})$$

d) Cu substanţele compuse, care au un caracter mai mult sau mai puţin nesaturat, clorul poate da de asemenea compuşi de adiţie. Astfel:

Formarea clorurii de sulfuril (a clorurii acidului sulfuric):

$$SO_2 + Cl_2 \longrightarrow SO_2Cl_2$$

Formarea fosgenului (a clorurii acidului carbonic):

$$CO + Cl_2 \longrightarrow COCl_2$$

Formarea clorurii de var (a clorohipocloritului de calciu)

$$CaO + Cl_2 \longrightarrow CaOCl_2$$

2. *Reacţii de substituţie.* Un foarte mare număr de reacţii de substituţie pe care le dă clorul sînt datorite afinităţii sale deosebite pentru hidrogen. Iată cîteva exemple.

a) Soluţiile apoase de clor (apa de clor), sub acţiunea luminii, dau naştere acidului hipocloros, care se poate apoi descompune, punînd în libertate oxigen în stare născîndă:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HClO$$
$$HClO \longrightarrow HCl + O$$

Din cauză că pune în libertate oxigenul din apă, sub acțiunea luminii, clorul este în mod indirect un oxidant. Această descompunere a apei, care are loc încet, la rece și numai sub acțiunea luminii, se petrece repede la cald sau în prezența unei substanțe reducătoare, capabilă de a se combina cu oxigenul pus în libertate; astfel, acidul sulfuros este oxidat în aceste condiții în acid sulfuric:

$$H_2SO_3 + H_2O + Cl_2 \longrightarrow H_2SO_4 + 2\,HCl$$

Clorul este însă un oxidant direct, deoarece, după cum am văzut, foarte multe substanțe ard în clor, acesta putînd în același timp converti un element de la forma sa inferioară de combinație la o formă superioară, cum este de exemplu cazul sărurilor feroase, care pot fi convertite în săruri ferice:

$$2\,FeCl_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\,FeCl_3$$

b) Clorul ia hidrogenul și din compușii hidrogenați ai altor metaloizi, al căror caracter electronegativ este mai puțin pronunțat decît al său. Astfel, clorul oxidează acidul bromhidric, acidul iodhidric, hidrogenul sulfurat etc., punînd în libertate metaloizii respectivi:

$$2\,HBr + Cl_2 \longrightarrow 2\,HCl + Br_2$$
$$2\,HI + Cl_2 \longrightarrow 2\,HCl + I_2$$
$$2\,H_2S + 2\,Cl_2 \longrightarrow 4\,HCl + 2\,S$$

Acțiunea clorului asupra compușilor hidrogenați ai carbonului (asupra hidrocarburilor) poate fi în unele cazuri foarte violentă. Astfel, metanul CH_4 poate reacționa cu clorul cu aprindere, dînd naștere acidului clorhidric și carbonului:

$$CH_4 + 2\,Cl_2 \longrightarrow 4\,HCl + C$$

Totalitatea reacțiilor de la punctele *a* și *b* ne arată afinitatea clorului pentru hidrogen.

Moleculele substanțelor organice colorate sînt distruse de clor, avînd loc un proces de clorurare sau de oxidare. Această reacție are însă loc numai în prezența apei.

Reacțiile de descompunere a substanțelor organice se datoresc în bună parte afinității mari pentru hidrogen pe care o are clorul, dînd naștere acidului clorhidric. Astfel, uleiul de terebentină, introdus în clor, ia foc, avînd loc următoarea reacție:

$$C_{10}H_{16} + 8\,Cl_2 \longrightarrow 16\,HCl + 10\,C$$

c) Acțiunea clorului asupra hidroxizilor alcalini se petrece atît la cald cît și la rece.

— La rece și în soluție diluată se formează un amestec de clorură de potasiu și de hipoclorit de potasiu (idem pentru NaOH):

$$2\,KOH + Cl_2 \longrightarrow KCl + KClO + H_2O$$

— La cald sau în soluție concentrată nu obținem hipocloriți ci clorați, întrucît hipocloriții formați ca mai sus se transformă în clorați:

$$3\,KClO \longrightarrow 2\,KCl + KClO_3$$

aceasta deoarece compușii oxigenați ai clorului au stabilitate cînd se găsesc la forma superioară de combinație.

d) Ca și în cazul hidroxizilor corespunzători, clorul elimină bromul și iodul din bromurile și iodurile metalice :

$$2\,KBr + Cl_2 \longrightarrow 2\,KCl + Br_2$$
$$2\,KI + Cl_2 \longrightarrow 2\,KCl + I_2$$

Ca și reacțiile de la punctele *a* și *b*, cele de la punctele *c* și *d* ne arată și ele caracterul pronunțat electronegativ al clorului.

Proprietăți fiziologice. Respirat chiar în cantități mici, clorul are un efect corosiv asupra membranei pulmonare, dînd boala denumită edem pulmonar.

În astfel de cazuri, se folosesc pentru tratament substanțe anticlor : tiosulfatul de sodiu, anilina, carbonatul de sodiu etc.

Clorul este o otravă puternică pentru microorganisme.

Întrebuințări. Clorul este utilizat la distrugerea microorganismelor din apa de băut, deci la sterilizarea apei potabile, la dezinfectarea apei din bazinele de înot și la clorurarea apelor industriale reziduale, ce conțin substanțe rău mirositoare sau substanțe în putrefacție.

Este utilizat de asemenea la fabricarea unei serii numeroase de substanțe insecticide, ca DDT (diclordifeniltriclor etan), gamexan (hexaclorciclohexan $C_6H_6Cl_6$) etc.

În primul război mondial a fost folosit drept gaz de luptă.

Clorul mai este folosit în industrie, ca substanță decolorantă, ca *înălbitor* pentru lînă, bumbac, iută, hîrtie, celuloză.

Este întrebuințat de asemenea la fabricarea hipocloriților, cloraților, clorurii de var, cloroformului, tetraclorurii de carbon, tricloretanului, ultimii trei fiind buni dizolvanți ai uleiurilor și grăsimilor.

BROMUL Br_2

Stare naturală. Ca și clorul, bromul nu se găsește liber în natură, ci sub formă de bromuri (KBr, NaBr, $MgBr_2$) ; în cantități reduse se găsește în apele marine (în medie 0,007%), în apele minerale, în lacuri și mări, în organismul animal și vegetal, în zăcămintele saline de la Strassfurt.

La Strassfurt, bromul se găsește în proporție de 0,15—0,25% în stratul superior de carnalită ($KCl \cdot MgBr_2 \cdot 6H_2O$) ; cînd se recristalizează carnalita, bromul rămîne în apele-mamă, de unde poate fi apoi extras. Sub formă de săruri de potasiu formează zăcăminte importante la Solikamsk (U.R.S.S.). Sub formă de compuși se află în apele care însoțesc petrolul (apele petrolului romînesc conțin 0,5 g/l brom), ca și în constituția unor viețuitoare, cum sînt melcii.

Preparare. Din apele-mamă de cristalizare ale carnalitei, bromul care se găsește în ele ca bromură de magneziu sau de potasiu și se obține pe trei căi.

— Prin electroliza bromurilor :

$$2\,NaBr = 2\,Na + Br_2$$

— Prin tratarea apelor-mamă cu un curent de clor :

$$MgBr_2 + Cl_2 = MgCl_2 + Br_2.$$

— Prin încălzirea apelor-mamă cu acid sulfuric şi piroluzită ; acidul bromhidric format din acţiunea acidului sulfuric asupra bromurilor este oxidat apoi de piroluzită în brom liber :

$$2\,KBr + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,HBr$$

$$4\,HBr + MnO_2 = MnBr_2 + 2\,H_2O + Br_2$$

Proprietăţi fizice. Bromul este singurul metaloid lichid la temperatura şi presiunea normală ; el este de culoare roşie-brună, mult mai greu decît apa (densitatea 3,18), sufocant şi iritant. Se transformă în vapori la temperatura de 58,7° şi se solidifică la —7,3°. La temperatura de —253° bromul este incolor.

Se dizolvă în apă, pînă la maximum 9,5%, dînd apa de brom, de culoare brună-roşie. Apa de brom se păstrează în sticle brune. Se dizolvă în cloroform, sulfură de carbon, alcool, eter etc., obţinîndu-se o substanţă de culoare brună.

În contact cu pielea, bromul produce arsuri grave, dureroase, greu de vindecat, iar vaporii de brom atacă mucoasele, fiind mai periculoşi decît clorul.

Proprietăţi chimice. Propietăţile bromului sînt asemănătoare cu cele ale clorului, dar energia de reacţie este mai mică decît aceea a clorului.

După cum am văzut în cazul clorului, activitatea electrochimică a unui element poate fi exprimată cantitativ prin valoarea afinităţii sale pentru electroni, adică prin cantitatea de energie calorică care se dezvoltă cînd atomul elementului se uneşte cu electronul care-l transformă în ion.

Această energie, în cazul bromului, este de 84 Kcal/mol. Capacitatea bromului de a capta un electron este mai mică decît aceea a clorului şi mai ales a fluorului, cu alte cuvinte uşurinţa de captare a unui electron şi de transformare a atomului în ion este mai mare la fluor decît la clor şi mai mare la clor decît la brom, după cum rezultă din următoarele reacţii termochimice :

$$F + e^- \longrightarrow F^- + 95\ Kcal$$

$$Cl + e^- \longrightarrow Cl^- + 86\ Kcal$$

$$Br + e^- \longrightarrow Br^- + 84\ Kcal$$

Din această cauză, clorul — şi cu atît mai mult fluorul — poate înlocui bromul în combinaţiile sale :

$$(F)Cl + Br^- \longrightarrow (F^-)\,Cl^- + Br$$

Bromul se aseamănă cu clorul în ceea ce priveşte combinaţiile sale ; în aceleaşi condiţii însă, energia de combinare este mai mică decît aceea a clorului.

Vaporii de brom se combină cu hidrogenul la cald :

$$H_2 + Br_2 = 2\,HBr$$

Ca şi clorul, bromul este un oxidant indirect :

$$Br_2 + H_2O = HBrO + HBr$$
$$2\,HBrO = 2\,HBr + O_2.$$

La rece se combină cu potasiul, arsenul, antimoniul şi staniul. Tot la rece se combină cu bismutul, fierul şi mercurul. Cu sodiul nu se combină decît la peste 200°, atacă la rece aurul dînd $AuBr_3$, dar foarte încet. Spre deosebire de clor, nu atacă platina la rece.

Cu substanţele organice dă naştere unor compuşi bromuraţi. Combinaţiile organice bromurate pot reacţiona mai uşor decît cele clorurate, dînd naştere la alte noi reacţii, de unde folosirea bromului la sinteze organice.

Reacţionează cu hidrogenul sulfurat după reacţia :

$$2\,H_2S + 2\,Br_2 = 4\,HBr + 2\,S.$$

Pe această reacţie se bazează folosirea soluţiilor foarte slabe de apă de brom, în cazul otrăvirilor cu hidrogen sulfurat.

Întrebuinţări. Bromul este un antiseptic foarte puternic, ca şi clorul.

El serveşte ca materie primă pentru fabricarea a numeroase medicamente (cum este KBr, care are rolul de a micşora sensibilitatea nervoasă), a unor coloranţi şi la fabricarea bromurii de argint, folosită în industria fotografică pentru obţinerea plăcilor, filmelor şi hîrtiei fotografice. Este utilizat şi în cazul otrăvirilor cu hidrogen sulfurat.

IODUL I_2

Stare naturală. Iodul însoţeşte clorul şi bromul în natură. In cantitate redusă este răspîndit sub formă de combinaţii în cele trei regnuri. În apa mării el se găseşte în proporţie de 2,5 mg/l, în medie, ca iod de origine organică, apoi în cenuşa tuturor plantelor marine, în unii bureţi şi corali, ca şi în unele alge (varech, fucus, goëmon, laminaria sau varza de mare). Aceste plante au proprietatea de a absorbi iodul din apa mării şi de a-l acumula în ţesuturile lor. În cenuşa acestora, regăsim iodul ca iodură de potasiu, în proporţii ce ajung pînă la 0,4%. Tot ca iod organic se găseşte în glanda tiroidă (tiroxina); lipsa lui dă naştere la guşă. Se mai găseşte iod sub formă de ioduri şi iodaţi; el apare în salpetrul de Chili (0,05—0,1%) şi în unele ape petrolifere (10—100 mg iod la litru). De asemenea, găsim iod în cantităţi mici în unele ape minerale.

Preparare. Din cenuşa algelor marine care se tratează cu apă, se extrage iodura de sodiu şi din aceasta iodul, conform reacţiilor ce urmează.

— Cu clor :

$$2\,NaI + Cl_2 \longrightarrow 2\,NaCl + I_2$$

— Cu acid azotos, în prezenţa acidului sulfuric :

$$2\,NaI + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2\,HI$$
$$2\,HNO_2 + 2\,HI \longrightarrow 2\,H_2O + 2\,NO + I_2$$

— Prin oxidare cu piroluzită, bicromat de potasiu, etc.

Cu piroluzită, în prezența acidului sulfuric:

$$2\,NaI + MnO_2 + 2\,H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + MnSO_4 + 2\,H_2O + I_2$$

Cu bicromat de potasiu, în prezența acidului sulfuric:

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \longrightarrow H_2Cr_2O_7 + K_2SO_4$$
$$H_2Cr_2O_7 + 3\,SO_4 \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 4\,H_2O + 3O$$
$$2\,NaI + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2\,HI$$
$$2\,HI + O \longrightarrow H_2O + I_2$$

sau în total:

$$K_2Cr_2O_7 + 7\,H_2SO_4 + 6\,NaI \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 3\,Na_2SO_4 + 7\,H_2O + 3I_2$$

Cu clorură ferică, care se reduce în clorură feroasă:

$$2\,FeCl_3 + 2\,KI \longrightarrow 2\,FeCl_2 + 2\,KCl + I_2$$

Iodul mai poate fi scos din ioduri sau din acidul iodhidric chiar și cu ajutorul altor oxidanți (oxidanți ce nu pot scoate clorul și bromul din cloruri, bromuri sau acizii respectivi), cum este cazul ozonului și al apei oxigenate:

$$2\,KI + O_3 + H_2O \longrightarrow I_2 + 2\,KOH + O_2$$
$$2\,HI + H_2O_2 \longrightarrow I_2 + 2\,H_2O$$

Ultima reacție servește la recunoașterea apei oxigenate.

De altfel, chiar la temperatura camerei, oxigenul din aer descompune încet acidul iodhidric, dînd apă și iod; la cald, reacția se petrece mult mai ușor:

$$4\,HI + O_2 = 2\,H_2O + 2\,I_2$$

Iodul mai poate fi extras din apele-mamă de cristalizare ale salpetrului de Chili, în care iodul se găsește și sub formă de iodat de sodiu $NaIO_3$.

Extracția se face în felul următor.

Bioxidul de sulf dizolvat în apă dă naștere mai întîi acidului sulfuros H_2SO_3, care pune în libertate acidul iodic din iodatul de sodiu ce se găsește în soluție. Acidul iodic liber este redus de acidul sulfuros pînă la iod liber; mecanismul tuturor acestor fenomene de reacție este următorul:

$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3$$
$$NaIO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + HIO_3$$
$$5\,H_2SO_3 + 2\,HIO_3 \longrightarrow 5\,H_2SO_4 + H_2O + I_2.$$

Proprietăți fizice. Iodul este solid, cenușiu-negru, cu aspect cristalin și cu luciu metalic. Se prezintă sub formă de lame cristaline. Sublimează pe la 100°. Tensiunea de vapori a iodului este mare chiar la temperatura camerii. Vaporii lui sînt violeți. Se dizolvă foarte greu în apă obișnuită și ușor în apa ce conține iodură de potasiu. La fel se dizolvă în alcool (tinctură de iod), eter sau acetonă, dînd o soluție brună, datorită molecu-

Scanned with OKEN Scanner

lelor tetraatomice I_4 (sau datorită reacției dintre iod și dizolvant [1]), pe cînd în sulfura de carbon CS_2, cloroform $CHCl_3$, tetraclorură de carbon CCl_4 sau benzen C_6H_6, el se dizolvă cu o culoare violet, care este și culoarea vaporilor și care se datorește moleculelor biatomice I_2.

Solubilitatea sa în soluțiile de iodură de potasiu se datorește formării unui compus de adiție, conform reacției reversibile:

$$KI + I_2 \rightleftharpoons KI_3$$

Urmele de iod dau cu o soluție de amidon solubil o culoare albastră-intens, culoare ce dispare la cald și reapare prin răcire; reacția este folosită în chimia analitică. Între iod și amidon nu are loc o reacție chimică, ci o adsorbție a iodului pe suprafața foarte mare a particulelor coloidale de amidon.

Greutatea specifică a iodului este de 4,93; se topește la 113,7° și fierbe la 184,5°. Iodul lichid este de culoare brună și se obține printr-o încălzire rapidă a iodului solid, la presiune ridicată. La temperaturi înalte, molecula de iod se disociază, dînd atomi de iod ($I_2 \rightleftharpoons 2\ I$).

Proprietăți chimice. Iodul manifestă caractere de metaloid monovalent ca și ceilalți halogeni, avînd însă activitatea chimică cea mai redusă (caracterul electronegativ cel mai slab). Între diferiții halogeni, atomul iodului are afinitatea cea mai mică pentru electroni, după cum am văzut la capitolul „Considerații generale" asupra grupei halogenilor.

Afinitatea halogenilor pentru electron scade deci o dată cu creșterea greutății atomice și a volumului atomic al halogenului.

Pentru aceste motive, fluorul, clorul și bromul scot iodul din combinațiile sale, astfel cum am văzut de exemplu mai sus, la prepararea acestui halogen:

$$2\ NaI + Cl_2 \longrightarrow 2\ NaCl + I_2$$

Proprietățile chimice ale iodului sînt analoge celor ale clorului și bromului, dar energia sa de combinare este și mai mică. El se combină direct cu toate elementele, în afară de oxigen, azot, carbon, bor etc. Astfel, cu hidrogenul se combină numai în prezența negrului de platină, drept catalizator. Fără catalizator, combinarea iodului cu hidrogenul are loc numai la o încălzire puternică și este limitată (reacție reversibilă). Reacția dintre iod sub formă de vapori și hidrogen este o reacție exotermă, pe cînd reacția dintre iodul solid și hidrogen este o reacție endotermă.

Destul de energic se combină cu sulful, fosforul, fierul, aluminiul, mercurul și cuprul. Cu cuprul se combină chiar la temperatura camerei, formînd combinația Cu_2I_2. La fel se combină și cu mercurul, formînd Hg_2I_2 sau HgI_2.

Energia de combinare mai redusă a iodului, în comparație cu aceea a clorului și bromului, se datorește caracterului său electronegativ mai puțin accentuat. În schimb devine mai vizibil caracterul său electropozitiv, din care cauză comportarea sa se deosebește și mai mult de aceea a

[1] În acest caz se formează un solvat, solventul polar, inducînd o polaritate în molecula iodului.

Scanned with OKEN Scanner

clorului şi bromului; astfel iodul deplasează cantitativ clorul şi bromul, din combinaţiile lor oxigenate; din clorat de potasiu se formează sub acţiunea iodului iodat de potasiu:

$$2\ KClO_3 + I_2 \longrightarrow 2\ KIO_3 + Cl_2$$

Rezultă din această reacţie că iodul are mai multă afinitate pentru oxigen decît clorul; el este deci mai puţin electronegativ decît clorul şi are în schimb un caracter electropozitiv mai accentuat decît acesta din urmă. Se poate combina şi cu clorul, dînd ICl şi ICl_3, iodul formînd aici componenţa electropozitivă. Astfel, dacă ICl sau ICl_3, dizolvate în bioxid de sulf lichid, sînt supuse electrolizei, iodul se separă la catod şi clorul la anod.

Iodul introdus în apă reacţionează ca un oxidant indirect:

$$I_2 + H_2O \rightleftharpoons HI + HIO$$

$$2\ HIO \longrightarrow 2\ HI + O_2$$

Astfel, iodul oxidează în apă acidul sulfuros în acid sulfuric, sau soluţia de sulfit se oxidează dînd sulfat:

$$HIO + H_2SO_3 \longrightarrow H_2SO_4 + HI$$

$$Na_2SO_3 + I_2 + H_2O \longrightarrow Na_2SO_4 + 2\ HI$$

Proprietăţi fiziologice. Iodul în cantităţi mari irită pielea, atacă căile respiratorii, ochii şi în general organismul.

După cum plantele marine au însuşirea de a extrage iodul din apa de mare, animalele superioare reţin cantităţi extrem de mici de iod din alimente şi apă; iodul se acumulează în glanda tiroidă, ajutînd la buna funcţionare a organismului şi anume stimulînd procesele de asimilaţie şi reglînd schimburile de substanţe în organism.

Alimentarea vacilor cu alge care conţin iod măreşte brusc cantitatea de lapte muls, iar la ovine, lîna creşte mai repede.

Adăugarea a mici cantităţi de iod în solul arabil duce la schimbarea calităţii recoltelor şi la obţinerea de produse vegetale conţinînd iod uşor asimilabil.

Întrebuinţări. Sub formă de tinctură de iod sau iodoform CHI_3 este întrebuinţat ca dezinfectant, iar sub formă de compuşi minerali sau organici este întrebuinţat ca medicament sau în alimentaţie.

Este întrebuinţat de asemenea în industria fotografică şi în industria culorilor.

COMBINAŢIILE HALOGENILOR

HIDRACIZII ŞI SĂRURILE LOR

Stare naturală. Hidracizii halogenilor se găsesc în fumerolele vulcanice şi în apele din regiunile vulcanice; acidul clorhidric se găseşte şi în sucul gastric, în special la animalele carnivore. La om este în proporţie de 0,3—0,4%. Sub formă de săruri, răspîndirea lor în natură este foarte

mare; îndeosebi clorurile se găsesc din abundență. Acidul fluorhidric nu se află în natură în stare liberă.

Preparare. Hidracizii se obțin prin mai multe procedee.

a) *Prin combinarea directă a elementelor*, cum am văzut:

$$H_2 + F_2 \longrightarrow 2\,HF + 128\ cal$$
$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\,HCl + 44\ cal$$
$$H_2 + Br_2 \longrightarrow 2\,HBr + 16\ cal$$
$$H_2 + I_2 \longrightarrow 2\,HI + 12\ cal$$

Energia de combinare scade însă o dată cu creșterea greutății atomice a halogenului; fluorul și clorul se combină cu hidrogenul cu explozie; bromul și iodul se combină și ei cu hidrogenul, reacția trebuie însă ajutată de căldură sau de catalizator.

De altfel, această energie diferită de combinare este evidențiată și de stabilitatea diferită a hidracizilor. Într-adevăr, pe cînd acidul fluorhidric nu a putut fi disociat prin acțiunea căldurii, ceilalți hidracizi halogenați se disociază cu atît mai ușor, cu cît greutatea lor moleculară este mai mare:

$$2\,HCl \overset{\text{peste } 1\,500^\circ}{\rightleftharpoons} H_2 + Cl_2$$

$$2\,HBr \overset{\text{începe la } 700^\circ}{\rightleftharpoons} H_2 + Br_2$$

$$2\,HI \overset{150 - 200^\circ}{\rightleftharpoons} H_2 + I_2$$

Astăzi acidul clorhidric se prepară sintetic datorită faptului că la electroliza NaCl — în vederea obținerii NaOH — rămîn cantități mari de clor. Acest procedeu constă în arderea hidrogenului într-un curent de clor, obținîndu-se astfel acidul clorhidric „de sinteză", care este foarte pur.

b) *Prin descompunerea halogenurilor alcaline sau alcalino-pămîntoase:*

Acidul fluorhidric se prepară descompunînd fluorura de calciu cu acid sulfuric concentrat:

$$CaF_2 + H_2SO_4 = 2\,HF + CaSO_4$$

Obținerea acidului fluorhidric are loc în cazane de fontă, la temperatura de 130°; instalația de răcire și de colectare a acidului fluorhidric este construită de obicei din plumb.

Acidul fluorhidric mai ia naștere prin acțiunea fluorului asupra apei:

$$F_2 + H_2O \longrightarrow 2\,HF + O$$

precum și prin descompunerea la cald a compusului [KF·HF], cînd se obține acid fluorhidric pur și uscat:

$$[HF \cdot HF] \overset{\text{la cald}}{\rightleftharpoons} KF + HF.$$

Operația se face în vase de plumb sau platină, celelalte vase fiind atacate.

Soluțiile apoase ale acidului fluorhidric se păstrează în vase de cerezină, ebonit, gutapercă sau plumb, pentru că acest acid atacă sticla.

Acidul clorhidric se prepară atît în industrie, cît și în laborator, tratînd sarea gemă NaCl cu acid sulfuric; reacția se petrece în două faze: *la rece* se formează mai întîi sulfat acid de sodiu $NaHSO_4$, care poate reacționa apoi *la cald* cu o nouă moleculă de clorură de sodiu, spre a da naștere sulfatului neutru de sodiu Na_2SO_4:

$$NaCl + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{la rece}} NaHSO_4 + HCl$$

$$NaCl + NaHSO_4 \xrightarrow{\text{la cald}} Na_2SO_4 + HCl$$

Se admitea mai de mult că aceste reacții au loc pentru că acidul sulfuric ar fi mai tare decît acidul clorhidric; în realitate însă, reacțiile se petrec pentru că acesta din urmă este mai volatil. Într-adevăr, punînd în contact clorura de sodiu și acidul sulfuric, se stabilește la început echilibrul:

$$NaCl + H_2SO_4 \rightleftharpoons NaHSO_4 + HCl$$

Acidul clorhidric, fiind însă volatil, este scos din reacție, echilibrul este stricat și caută să se restabilească printr-o nouă formare de acid clorhidric; tot sistemul se deplasează astfel spre dreapta, pînă cînd reacția devine totală.

Explicația că reacția de mai sus are loc deoarece acidul sulfuric ar fi un acid mai puternic decît acidul clorhidric nu corespunde adevărului, după cum se știe din studiul disociației electrolitice.

Prepararea acidului bromhidric se face printr-o reacție cu totul analogă, cu deosebirea că ea trebuie făcută în soluție diluată, rece:

$$2\,KBr + H_2SO_4 \rightleftharpoons K_2SO_4 + 2\,HBr$$

În soluție concentrată, acidul bromhidric, format ca mai sus, reduce acidul sulfuric, prezent în exces, pînă la bioxid de sulf, conform reacției:

$$H_2SO_4 + 2\,HBr \rightleftharpoons 2\,H_2O + SO_2 + Br_2$$

În soluție diluată, această reacție însă nu este posibilă, pentru că apa de brom ar reoxida bioxidul de sulf în acid sulfuric, printr-o reacție inversă. Spre a evita reducerea acidului sulfuric se preferă descompunerea bromurii de potasiu cu acid fosforic, care nu poate fi redus de HBr:

$$KBr + H_3PO_4 \rightleftharpoons KH_2PO_4 + HBr$$

Pentru aceasta se încălzește pe baia de nisip, într-un balon, un amestec de bromură de potasiu uscată și acid fosforic, iar gazul dezvoltat se culege în flacoane uscate sau în apă. Prepararea acidului iodhidric este analogă:

$$2\,KI + H_2SO_4 \rightleftharpoons 2\,HI + K_2SO_4$$

Scanned with OKEN Scanner

Acidul iodhidric format reduce însă şi mai uşor acidul sulfuric, mai întîi pînă la bioxid de sulf, apoi chiar mai departe, pînă la hidrogen sulfurat, conform reacţiilor :

$$H_2SO_4 + 2\,HI \longrightarrow 2\,H_2O + SO_2 + I_2$$

$$SO_2 + 6\,HI \longrightarrow 2\,H_2O + H_2S + 3\,I_2$$

Acidul iodhidric este un reducător foarte puternic.

Rezultă din felul de comportare a hidracizilor că stabilitatea lor scade o dată cu creşterea greutăţii atomice a halogenului, reactivitatea lor crescînd în aceeaşi ordine.

Din cauza acţiunii reducătoare a acidului bromhidric şi mai ales a acidului iodhidric asupra acidului sulfuric în soluţie, metoda de preparare a acestor hidracizi din halogenurile corespunzătoare, prin tratare cu acid sulfuric, nu mai prezintă nici un interes practic.

Acizii bromhidric şi iodhidric se prepară prin degradarea hidrolitică a anumitor săruri sau compuşi ; astfel, în cazul acidului bromhidric, se prepară în prealabil tribromura sau pentabromura de fosfor :

$$P_4 + 6\,Br_2 \longrightarrow 4\,PBr_3$$

$$P_4 + 10\,Br_2 \longrightarrow 4\,PBr_5$$

Acestea se descompun apoi cu apă :

$$PBr_3 + 3\,H_2O \longrightarrow H_3PO_3 + 3\,HBr$$

$$PBr_5 + 4\,H_2O \longrightarrow H_3PO_4 + 5\,HBr$$

Pentru prepararea acidului iodhidric se procedează în mod analog. În acest caz se încălzeşte uşor într-o retortă un amestec de iod, fosfor roşu şi apă. Pentru a dizolva iodul şi a uşura reacţia este bine să se întrebuinţeze în loc de apă o soluţie de iodură de potasiu. Reacţia este aceeaşi ca şi pentru acidul bromhidric :

$$P_4 + 6\,I_2 \longrightarrow 4\,PI_3$$

$$PI_3 + 3\,H_2O \longrightarrow H_3PO_3 + 3\,HI$$

Proprietăţi fizice. Hidracizii sînt substanţe gazoase incolore, cu un miros înţepător, gust acru şi care fumegă puternic în aer (mai ales umed).

Sînt foarte solubili în apă ; astfel, acidul fluorhidric se amestecă cu apa în orice proporţie, acidul clorhidric la 0° se dizolvă 500 volume HCl la 1 volum apă, acidul bromhidric la 0° se dizolvă 600 volume HBr la 1 volum apă, acidul iodhidric la 0° se dizolvă 425 volume HI la 1 volum apă. Încălzind soluţia concentrată a unui hidracid, gazul iese din soluţie, pînă cînd acesta atinge o anumită concentraţie ; din acest moment, eliminarea gazului nu se mai poate face prin simpla încălzire, ci numai după prealabila adăugare de acid sulfuric.

Scanned with OKEN Scanner

Dizolvarea în apă a hidracizilor se petrece cu degajare de căldură; aceasta se datorește formării între hidracid și apă a unei combinații numite hidrat, care poate distila, fără să se descompună, la temperaturi de:

110° în cazul HCl și are compoziția $HCl \cdot 8H_2O$ cu circa 20% HCl
126° „ „ HBr „ „ „ $HBr \cdot 5H_2O$ „ „ 50% HBr
127° „ „ HI „ „ „ $HI \cdot 5H_2O$ „ „ 60% HI

Din această cauză, distilarea unui amestec de acid clorhidric și apă, de exemplu, conduce totdeauna, oricare ar fi concentrația inițială a acidului, la un acid, fierbînd la o temperatură constantă, cu o compoziție bine determinată la o anumită presiune (și anume un acid cu 20% HCl, adică tocmai la hidratul $HCl \cdot 8H_2O$); această compoziție variază însă cu presiunea la care se face distilarea, astfel încît nu avem de-a face în acest caz cu o combinație propriu-zisă, bine definită, ci cu un amestec *azeotropic*.

Soluțiile hidracizilor, de diferite concentrații, prin răcire puternică, depun în stare cristalină hidrați de tipul:

$HCl \cdot H_2O$, care se topește la −15°
$HCl \cdot 2H_2O$, „ „ „ „ −18°
$HCl \cdot 3H_2O$ „ „ „ „ −25°.

Acidul fluorhidric este un lichid foarte volatil, care fierbe la 19,4° și se solidifică la −92,3°; acidul clorhidric fierbe la −85° și se topește la −114°; acidul bromhidric se lichefiază la −68,7° și se solidifică la −86°; iar acidul iodhidric se lichefiază la −35,7° și se solidifică la −50,8°.

Soluțiile de acid fluorhidric din comerț conțin pînă la 77% HF și sînt ținute în vase de platină, plumb, ebonit, parafină sau cerezină, întrucît acidul fluorhidric atacă sticla. Soluțiile concentrate de acid clorhidric conțin 37% acid și au densitatea 1,19.

Greutatea moleculară a hidracizilor, dedusă din densitatea vaporilor, corespunde formulei HX, în afară de acid fluorhidric, care sub temperatura de 88° formează asociații moleculare de tipul $(HF)_n$, unde n are valori cuprinse între 2 și 6. Prin ridicarea temperaturii sau micșorarea presiunii, polimerul $(HF)_n$ se disociază ușor, ceea ce ne arată că legătura dintre moleculele simple este slabă. Această legătură este datorită caracterului intens electronegativ al atomului de fluor, care solicită astfel atomul de hidrogen al altei molecule de acid fluorhidric:

$$(H-F \ldots H-F \ldots H-F).$$

Tot din această cauză, cînd se tratează hidroxizii alcalini cu acid fluorhidric, nu se formează fluorurile simple corespunzătoare, ci hidrofluoruri:

$$NaOH + 2\,HF \longrightarrow H_2O + Na(F_2H)$$

$$Na(F_2H) \rightleftharpoons Na^+ + (F-H^{----}F)^-.$$

Fluorura alcalină se obține prin topirea hidrofluorurii.

Propietăți chimice. *a*) Stabilitatea hidracizilor față de acțiunea căldurii este diferită, așa cum am văzut mai sus. Astfel, acidul clorhidric nu se descompune decît la temperaturi de peste 1 500°, el este deci foarte stabil față de căldură, pe cînd acidul bromhidric se descompune de la 700° în sus, iar acidul iodhidric chiar de la 150°. Rezultă din aceste date că acidul clorhidric este mai stabil decît acizii bromhidric și iodhidric, hidrogenul fiind mai strîns legat de halogen. Și mai stabil este acidul fluorhidric, la care disocierea termică nici nu a fost observată.

b) Acțiunea mataloizilor (elementele electronegative) asupra hidracizilor la temperatura obișnuită este redusă. Acidul clorhidric reacționează totuși cu fluorul cu explozie, iar încălzit la 800° împreună cu siliciul amorf dă un amestec de $SiCl_4$ și $SiHCl_3$.

c) Metalele (elementele electropozitive), în afară de aur și platin, sînt toate atacate de hidracizi, mai greu sau mai ușor de exemplu :

$$Zn + 2\,HCl = ZnCl_2 + H_2.$$

Ușurința de atac crește de la acidul fluorhidric la acidul iodhidric. În aceste reacții se formează halogenurile metalice respective, care sînt în genere solubile în apă. Excepție fac halogenurile de argint (în afară de fluorura de argint), cele mercuroase, cele de plumb, precum și fluorurile de calciu, stronțiu și bariu. Interesant este comparația între solubilitățile halogenurilor de argint și de calciu :

AgF = solubilă $AgCl$, $AgBr$, AgI = insolubile

CaF_2 = insolubilă CaF_2, $CaBr_2$, CaI_2 = solubile

d) În soluție, toți hidracizii se comportă ca acizi foarte puternici, cu excepția acidului fluorhidric, care este mai slab, ceea ce reiese din faptul că soluțiile apoase ale fluorurilor alcaline suferă o hidroliză alcalină (bazică) :

$$NaF + H_2O \longrightarrow NaOH + HF$$

Gradul de disociație în soluție 0,1 N este de 10% pentru acidul fluorhidric, 92,6% pentru acidul clorhidric, 93,5% pentru acidul bromhidric și 95% pentru acidul iodhidric.

e) Acțiunea hidracizilor asupra substanțelor compuse este diferită, după natura acestor substanțe.

— Cu bazele și oxizii bazici se obțin săruri, prin substituție :

$$NaOH + HCl\,(HBr,\ HF,\ HI) = H_2O + NaCl\,(NaF,\ NaBr,\ NaI)$$
$$CaO + 2HCl = CaCl_2 + H_2O$$

— Cu amoniacul și hidroxidul de amoniu se obțin combinații saline de adiție, numite săruri de amoniu :

$$NH_3 + HCl \rightleftharpoons NH_4Cl$$

— Cu oxidanții, hidracizii — cu excepția acidului fluorhidric — reacționează, punînd halogenul în libertate; astfel, acidul clorhidric este

oxidat de oxidanți puternici, ca piroluzita, clorura de var, permanganatul de potasiu etc., cu formare de clor, după cum am văzut la studiul metodelor de preparare a acestui metaloid.

Acidul bromhidric este și el oxidat, ca și acidul clorhidric, cu deosebirea că oxidarea se petrece mai ușor, astfel încît chiar acidul sulfuric concentrat îl oxidează :

$$H_2SO_4 + 2\,HBr \rightleftharpoons H_2O + H_2SO_3 + Br_2$$

Acidul iodhidric este și mai ușor oxidat ; el reduce acidul iodic, bioxidul de sulf, ba chiar el însuși se oxidează prin ședere la aer :

$$HIO_3 + 5\,HI \rightleftharpoons 3\,H_2O + 3\,I_2$$

$$SO_2 + 6\,HI \rightleftharpoons 2\,H_2O + H_2S + 3\,I_2$$

În general putem spune că ușurința de oxidare a hidracizilor crește o dată cu greutatea atomică a halogenului corespunzător.

— Silicea (SiO_2) este atacată de acidul fluorhidric, cu formare de tetrafluorură de siliciu SiF_4.

Fluorura de siliciu este o substanță gazoasă, se descompune cu apa și regenerează silicea :

$$SiF_4 + 2\,H_2O \rightleftharpoons SiO_2 + 4\,HF.$$

Cu exces de acid fluorhidric însă, ea se combină, dînd acidul silicofluorhidric (hexafluosilicic) :

$$SiF_4 + 2\,HF \rightleftharpoons H_2\,(SiF_6)$$

Silicații sînt atacați și ei de acidul fluorhidric, ca și silicea, proprietate folosită pentru gravarea pe sticlă și pentru dezagregarea silicaților în analiza chimică.

Caracteristice pentru acidul fluorhidric sînt combinațiile lui cu fluorurile, ceea ce am văzut că concordă cu proprietatea lui de a fi bimolecular, pînă la temperatura de 80° : HF_2H, KF_2H, NaF_2H, AlF_6Na_3, SiF_6Na_2

Proprietăți fiziologice. Dintre hidracizi, numai acidul clorhidric are importanță fiziologică ; el se găsește în sucul gastric și prin prezența sa activează diastaza digestivă (proteolitică) numită pepsină ; de asemenea, el distruge și unele bacterii de putrefacție sau patogene (bacteria mezenterică, colibacilul, bacteria tifică), ce au fost înghițite o dată cu alimentele.

În stare gazoasă, acidul fluorhidric atacă căile respiratorii ; chiar în soluție apoasă acidul fluorhidric produce arsuri dureroase ale pielii, dînd ulcerații care se vindecă foarte greu dacă el se găsește în concentrație mare. Inhalarea acidului fluorhidric este periculoasă, putînd produce chiar moartea.

Întrebuințări. Acidul fluorhidric este utilizat la scrierea și gravarea pe sticlă, la solubilizarea silicaților, drept catalizator (benzine sintetice) și la obținerea criolitei artificiale. Atît el cît și fluorurile sînt antiseptici puternici, mai puternici chiar decît sublimatul corosiv. Fluorura de sodiu sau de amoniu găsește utilizare în industria alcoolului etilic, spre a împiedica dezvoltarea altor microorganisme în afara drojdiei de bere. Tot în același scop este utilizat acidul fluorhidric în industria berii, pentru distru-

gerea bacteriilor nocive. Fluorurile de sodiu, cupru şi zinc sînt utilizate la impregnarea traverselor de cale ferată, acestea distrugînd ciupercile care putrezesc lemnul. Fluorura de sodiu este folosită şi la combaterea dăunătorilor în agricultură.

Acidul clorhidric este întrebuinţat la obţinerea clorurilor, a hidrogenului, clorului, a clorurii de amoniu, a cleiului, a acidului carbonic, în industria pielăriei, la cositorit şi lipit, în industria glucozei şi a spirtului (pentru zaharificarea substanţelor amidonoase), în medicină (la combaterea hipoaciditătii stomacale) etc.

Clorurile prezintă de asemenea multe utilizări industriale. Astfel, clorura de sodiu este un adaus necesar în alimentaţia omului şi a unor animale, este un conservant pentru alimente (carne, peşte, grăsime etc.), este materia primă necesară pentru obţinerea clorului, a acidului clorhidric, a hidroxidului de sodiu, a sodei etc., este utilizată la fabricarea săpunului, în vopsitorie etc.

Clorura de potasiu este un îngrăşămînt agricol, clorura mercurică un antiseptic, iar cea de argint este utilizată în fotografie etc.

Acidul bromhidric şi în special acidul iodhidric sînt întrebuinţaţi drept substanţe reducătoare, sărurile lor fiind utilizate în fotografie (bromura sau iodura de argint), iar bromura de potasiu este folosită în medicină, drept calmant uşor al nervilor, iodura de potasiu fiind utilizată în tratamentul unor boli.

Concluzii şi generalităţi asupra hidracizilor. Acidul fluorhidric este deosebit de stabil, disocierea lui termică nu a fost observată. Dintre metaloizi, doar borul şi siliciul îl atacă şi numai la roşu. El atacă aproape toate metalele la rece (excepţie fac aurul şi platina), cu formare de fluoruri şi hidrogen.

Acidul clorhidric este foarte stabil, el se disociază termic numai la temperaturi înalte. Toate metalele (cu excepţia aurului şi platinei) îl descompun, punînd în libertate hidrogenul şi fixînd clorul. Dintre metaloizi, numai fluorul şi oxigenul, care sînt foarte electronegativi, fixează hidrogenul şi pun în libertate clorul din acidul clorhidric. Acidul clorhidric este un acid tare.

Acidul bromhidric are proprietăţi chimice care se apropie de ale acidului clorhidric ; stabilitatea lui este însă mai mică, din care cauză anumite reacţii au loc mai uşor.

Acidul iodhidric prezintă asemănări chimice cu acizii clorhidric şi bromhidric. Stabilitatea sa este mult mai mică, ceea ce explică în special proprietăţile sale reducătoare pronunţate.

COMBINAŢIILE HALOGENILOR CU METALELE

Combinaţiile halogenilor cu metalele se numesc halogenuri metalice. În aceste combinaţii, metalul înlocuieşte hidrogenul din hidracizi. Halogenurile metalice, al căror reprezentant tipic este NaCl, sînt combinaţii de tip salin, care în soluţie formează ioni ; ele sînt deci electroliţi, adică conduc curentul electric, atît în soluţie, cît şi în stare topită. Aceste combinaţii

sînt solide şi formează reţele cristaline de ioni, de tipul reţelei cristaline a clorurii de sodiu.

Halogenurile, care păstrează în mod riguros caracterele de mai sus, sînt combinaţiile halogenilor cu metalele mono- şi bivalente şi în special cu metalele alcaline şi cele alcalino-pămîntoase.

ALTE COMBINAŢII ALE HALOGENILOR

COMBINAŢIILE HALOGENILOR ÎNTRE EI

Halogenii se combină între ei formînd diferiţi compuşi. Aceşti compuşi se obţin de obicei prin combinarea directă dintre elemente. Natura şi numărul acestor combinaţii se pot vedea în tabelul 41.

Tabelul 41

Combinaţiile halogenilor între ei

Halogenura / Halogenul	Fluoruri	Cloruri	Bromuri
Clor	ClF gaz ClF_3 gaz		
Brom	BrF lichid BrF_3 lichid BrF_5 lichid	BrCl nestabil	
Iod	IF_5 lichidă IF_7 lichidă	ICl solidă ICl_3 solidă	IBr solidă

Denumirea de fluorură, clorură sau bromură a acestor combinaţii o determină halogenul din combinaţie, care are caracterul electronegativ cel mai pronunţat.

În aceste combinaţii, fluorul apare, ca în toate combinaţiile sale, monovalent. Atomul unui halogen poate fixa un număr cu atît mai mare de atomi ai altui halogen, cu cît diferenţa dintre razele lor este mai mare. Clorul de exemplu poate lega, astfel după cum rezultă din tabel, maximum trei atomi de fluor, bromul maximum cinci, iar iodul maximum şapte.

Combinaţiile halogenilor între ei nu formează electroliţi, sînt deci rele conducătoare de curent electric şi sînt foarte reactive. Interesul acestor combinaţii este restrîns.

COMBINAŢIILE HALOGENILOR CU METALOIZII

Combinaţiile halogenilor cu metaloizii nu mai sînt combinaţii de tip salin. În aceste combinaţii, legăturile dintre elemente sînt legături covalente şi nu legături electrovalente. Din această cauză, ele nu formează

electroliți și deci nu suferă în soluție o disociație electrolitică. Sînt solubile în apă, suferă o hidroliză totală, produsele de hidroliză fiind constituite din doi acizi și nu dintr-un amestec echivalent de acizi și baze.

Tipică pentru această categorie de combinații este triclorura de fosfor, ușor volatilă, care hidrolizează ireversibil, dînd acid clorhidric și acid fosforos.

Intermediar între combinațiile halogenilor cu metaloidele și cu metalele mono- și bivalente sînt combinațiile halogenilor cu metalele a căror valență este mai mare de trei, adică cu elementele de tranziție, cu elementele cuprinse în sistemul periodic dat de noi aici, între elementele scandiu Sc, ytriu Y, lantan La, nichel Ni, paladiu Pd și platin Pt. Aceste combinații de tipul $AlCl_3$ sau $FeCl_3$ păstrează încă în soluție caracterul de electrolit — caracter salin și ionic — adică păstrează încă o parte a caracterelor combinațiilor metalice, în schimb însă sînt volatile și suferă în soluție o hidroliză, care este însă limitată, iar produsele de hidroliză sînt constituite din acizi tari și baze oarecum slabe.

COMBINAȚIILE OXIGENATE ALE HALOGENILOR

Halogenii dau combinațiile oxigenate arătate în tabelul 42.

Tabelul 42

Combinațiile oxigenate ale halogenilor

Valența halogenului	F	Cl	Br	I
1	F_2O	Cl_2O HClO	Br_2O HBrO	HIO
3	—	— $HClO_2$	— —	— —
5	—	$HClO_3$	— $HBrO_3$	I_2O_5 HIO_3
7	—	Cl_2O_7 $HClO_4$	— —	— $HIO_4 \cdot 2H_2O$

În afară de combinațiile de mai sus, în care halogenul este mono-, tri-, penta- sau heptavalent, se mai cunoaște încă și bioxidul de clor ClO_2 care se comportă ca o anhidridă mixtă a acidului cloros și cloric, $O=Cl-O-Cl\langle^{O}_{O}$, și în care unul din atomii de clor este trivalent, iar celălalt pentavalent. De asemenea, în ultima vreme s-au mai obținut

alți doi oxizi ai bromului BrO_2 și Br_3O_8, precum și IO_2 (sau I_2O_4). Aceste combinații au următoarele denumiri:

F_2O, Cl_2O, Br_2O } Oxizi de fluor, de brom și de iod

HClO, HBrO, HIO } acizi hipocloros, hipobromos, hipoiodos

$HClO_2$ acid cloros
I_2O_5 anhidridă iodică

$HClO_3$, $HBrO_3$, HIO_3 } acizi cloric, bromic, iodic

Cl_2O_7 anhidridă perclorică

$HClO_4$, $HIO_4 \cdot 2H_2O$ } acizi percloric și periodic

Generalități asupra compușilor oxigenați ai halogenilor. Compușii oxigenați ai halogenilor prezintă cîteva comportări importante și anume:

1. În timp ce afinitatea halogenilor pentru hidrogen scade de la fluor la iod, pentru oxigen această afinitate este inversă. Într-adevăr, în condiții obișnuite, fluorul nici nu se combină cu oxigenul, iar combinațiile oxigenate ale clorului și bromului, care sînt toate endoterme, nu sînt în general nici stabile, nici bine cunoscute în stare liberă, pe cînd combinațiile oxigenate superioare ale iodului (iodații) sînt exoterme și mai stabile, ceea ce dovedește caracterul electropozitiv destul de pronunțat al iodului.

2. Din această cauză, clorul și bromul pot fi înlocuiți cu iod în combinațiile lor cele mai oxigenate; astfel clorul, din cloratul de sodiu este eliminat de iod, cu formare de iodat de sodiu și clor:

$$2\,NaClO_3 + I_2 \longrightarrow 2\,NaIO_3 + Cl_2$$

Deci, în cazul combinațiilor oxigenate superioare lucrurile se petrec tocmai invers decît în cazul combinațiilor hidrogenate sau al halogenurilor solubile, în care știm că iodul este deplasat de ceilalți halogeni:

$$2\,NaI + Cl_2 \longrightarrow 2\,NaCl + I_2$$

3. Se observă de asemenea că stabilitatea compușilor oxigenați ai unuia și aceluiași halogen crește o dată cu cantitatea de oxigen din moleculă:

Nestabile $\longrightarrow$ Stabilitate în creștere $\longrightarrow$ Stabile

HClO, HBrO, HIO; $HClO_3$, $HBrO_3$, HIO_3; $HClO_4$, HIO_4.

Principalii compuși oxigenați ai halogenilor:

Oxidul de fluor F_2O

Este un gaz incolor, sufocant, care ia naștere prin acțiunea fluorului asupra hidroxidului de sodiu în soluție diluată (2%):

$$2\,F_2 + 2\,NaOH \longrightarrow 2\,NaF + H_2O + F_2O$$

Este stabil față de apă la rece; descompune însă vaporii de apă, dînd acid fluorhidric și oxigen. Fierbe la −144,8°, se topește la −223,8°.

Este mai puțin reactiv decît fluorul; nu atacă sticla și este foarte toxic.

Monoxidul de clor Cl_2O

Este un gaz galben-brun, înecăcios, care ia naștere prin acțiunea clorului gazos la 0° asupra oxidului de mercur uscat:

$$HgO + 2\,Cl_2 \longrightarrow HgCl_2 + Cl_2O$$

Este o substanță cu stabilitate mică, descompunîndu-se cu explozie la încălzire ușoară. Fierbe la 3,8°, se solidifică la temperaturi sub −20°.

Sub acțiunea apei, monoxidul de clor dă naștere acidului hipocloros, dovedind astfel că este o anhidridă:

$$Cl_2O + H_2O \longrightarrow 2\,HClO$$

Acidul hipocloros și sărurile sale

Acidul hipocloros ia naștere, alături de acidul clorhidric, la introducerea clorului în apă:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HClO$$

În mod obișnuit, echilibrul este mult deplasat spre stînga; în prezența oxidului mercuric HgO, acidul clorhidric este scos din reacție, dînd naștere clorurii mercurice, nedisociată; în aceste condiții formarea acidului hipocloros devine totală, întrucît echilibrul de mai sus se deplasează spre dreapta.

Hipocloritul de sodiu se prepară prin electroliza unei soluții apoase de clorură de sodiu la rece (fără diafragmă):

$$2\,NaCl + 2\,H_2O \longrightarrow Cl_2 + 2\,NaOH + H_2$$
$$2\,NaOH + Cl_2 \longrightarrow NaCl + NaClO + H_2O$$

Clorura de var — care este de fapt o sare mixtă de calciu a acizilor clorhidric și hipocloros — se obține prin acțiunea clorului asupra varului stins:

$$Ca(OH)_2 + Cl_2 \longrightarrow CaOCl_2 + H_2O$$

Prin acțiunea clorurii de var asupra unei soluții de carbonat de sodiu, se formează carbonatul de calciu care precipită și o soluție conținînd clorură de sodiu și hipoclorit de sodiu, numită *apă de Javel*:

$$CaOCl_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3 + NaCl + NaClO$$

Scanned with OKEN Scanner

Acidul hipocloros nu este cunoscut decît în soluție și este puțin stabil, sărurile lui se descompun la o încălzire moderată cu formare de clorați:

$$2\,NaClO \longrightarrow 2\,NaCl + O_2$$
$$NaClO + O_2 \longrightarrow NaClO_3$$

Atît acidul cît și sărurile lui au proprietăți oxidante; astfel, acidul clorhidric este oxidat, cu formare de clor:

$$HClO + HCl \longrightarrow H_2O + Cl_2$$

De asemenea, acidul hipocloros oxidează iodul în acid iodic, sulful în acid sulfuric, apoi fosforul, arsenul, borul, siliciul în acizii respectivi.

Acidul hipocloros este un acid slab; sărurile lui alcaline (hipocloritul de sodiu etc.) au în soluție apoasă o reacție bazică.

Dozarea hipocloriților se face determinînd iodul pus în libertate din iodura de potasiu, conform reacției:

$$NaClO + 2\,HCl + 2\,KI \longrightarrow NaCl + 2\,KCl + H_2O + I_2$$

Se utilizează în acest scop totdeauna un exces de iodură de potasiu, pentru că o parte din hipocloritul de sodiu ar putea oxida mai departe iodul în acid iodic.

Hipocloriții și mai ales clorura de var sînt întrebuințați ca substanțe oxidante în industrie, pentru albirea bumbacului, a cînepii, a inului, a hîrtiei etc., precum și la sterilizarea apei, ca substanțe dezinfectante, la prepararea clorului, iar clorura de var pentru neutralizarea iperitei.

Acidul cloros și cloriții

Acidul cloros se obține o dată cu acidul cloric prin introducerea bioxidului de clor în apă:

$$2\,ClO_2 + H_2O \rightleftharpoons HClO_2 + HClO_3$$

Nu există decît în soluție apoasă și este foarte puțin stabil; sărurile acidului cloros — cloriții — se prepară introducînd bioxidul de clor într-o soluție de hidroxid:

$$2\,ClO_2 + 2\,NaOH = NaClO_2 + NaClO_3 + H_2O$$

Cloriții sînt oxidanți utilizați drept substanțe înălbitoare.

Acidul cloric și clorații

Am văzut că soluțiile calde sau concentrate ale hipocloriților dau naștere cloraților corespunzători:

$$3\,KClO = KClO_3 + 2\,KCl$$

Tot astfel acidul hipocloros se poate transforma în acid cloric:

$$3\,HClO \longrightarrow HClO_3 + 2\,HCl$$

Scanned with OKEN Scanner

Cloratul de potasiu se prepară prin electroliza unei soluții de clorură de potasiu 25%, menținută la temperatura de 60°. Cloratul de potasiu format, fiind puțin solubil, se depune. Acidul cloric liber se poate obține din cloratul de calciu, conform reacțiilor:

$$Ca(ClO_3)_2 + BaCl_2 = CaCl_2 + Ba(ClO_3)_2$$
$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2\,HClO_3$$

Cloratul de potasiu se obține prin introducerea clorului gazos într-o soluție caldă de hidroxid de potasiu:

$$6\,KOH + 3\,Cl_2 = KClO_3 + 5\,KCl + 3\,H_2O$$

Întrucît cloratul de potasiu este greu solubil în apă la rece, acesta se depune la fund, sub formă de cristale, prin răcirea soluției, separîndu-se de clorura de potasiu.

Acidul cloric nu este cunoscut decît în soluție. Sub acțiunea luminii, soluțiile sale se descompun în acid percloric și bioxid de clor:

$$3\,HClO_3 = HClO_4 + H_2O + 2\,ClO_2$$

Prin încălzire, clorații se descompun (vezi prepararea oxigenului):

$$2\,KClO_3 = 2\,KCl + 3\,O_2$$

Datorită ușurinței cu care se descompune, acidul cloric și clorații au proprietăți oxidante. Astfel, acidul cloric oxidează acidul clorhidric:

$$HClO_3 + 5\,HCl \longrightarrow 3\,H_2O + 3\,Cl_2$$

Alcoolul și hîrtia se aprind cu cloratul de potasiu, căruia i s-a adăugat puțin acid sulfuric concentrat, datorită oxigenului dezvoltat:

$$2\,KClO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2O + 2\,ClO_2 + O$$
$$2\,ClO_2 = Cl_2 + 2\,O_2$$

Sulful și carbonul formează în amestec cu cloratul de potasiu pulberi brizante. Zahărul în amestec cu cloratul de potasiu formează un amestec exploziv.

Soluția acidului cloric este un oxidant mai slab decît acidul hipocloros, iar clorații sînt mai stabili decît hipocloriții. Din această cauză, ei nu sînt agenți oxidanți în soluție apoasă; acțiunea lor oxidantă se manifestă numai după acidulare, după ce se formează acid cloric liber sau numai în prezența catalizatorilor (tetraoxid de osmiu). În genere, majoritatea cloraților sînt solubili în apă; chiar și clorații metalelor grele se dizolvă în apă. Cloratul de potasiu se dizolvă greu în apă rece.

În stare topită clorații manifestă proprietăți oxidante, puternice.

Proprietățile oxidante ale cloratului de potasiu sînt utilizate la fabricarea chibriturilor, rachetelor și a pulberii negre. În medicină, el servește la tratarea bolilor de gît. În agricultură se utilizează cloratul de sodiu ca un excelent mijloc de distrugere a buruienilor.

Soluțiile mai concentrate de 1% sînt toxice.

Cloratul de potasiu mai poartă numele de *sarea lui Berthollet*.

Scanned with OKEN Scanner

Bioxidul de clor

Bioxidul de clor este un gaz de culoare galbenă-verzuie, ce ia naştere prin acţiunea acidului sulfuric concentrat asupra cloratului de potasiu:

$$2\,KClO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2\,HClO_3$$

$$2\,HClO_3 \longrightarrow H_2O + Cl_2O_5 \text{ anhidridă clorică}$$

$$2\,Cl_2O_5 \xrightarrow{\text{nestabilă}} 4\,ClO_2 + O_2$$

Bioxidul de clor este o substanţă nestabilă, care la încălzire explodează uşor, dînd naştere la clor şi oxigen. Prin tratare cu hidroxizii alcalini, bioxidul de clor dă naştere la cloriţi şi cloraţi:

$$2\,ClO_2 + 2\,KOH \longrightarrow H_2O + KClO_2 + KClO_3.$$

Această comportare arată că bioxidul de clor este o anhidridă mixtă a acizilor cloros şi cloric, care are deci următoarea constituţie:

$$O = Cl - O - Cl\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$$

Acidul percloric şi percloraţii

Cloraţul de potasiu uşor încălzit se transformă în perclorat de potasiu, conform reacţiei:

$$2\,KClO_3 \longrightarrow KClO_4 + KCl + O_2$$

Tot astfel şi acidul cloric dă naştere acidului percloric:

$$2\,HClO_3 \longrightarrow HClO_4 + HCl + O_2$$

În alte condiţii de experienţă, trecerea de la clorat la perclorat are loc astfel:

$$4\,KClO_3 \longrightarrow KCl + 3\,KClO_4$$

Percloratul de potasiu mai poate fi preparat prin oxidarea electrolitică a soluţiilor concentrate de clorat de potasiu cu oxigen în stare născîndă:

$$KClO_3 + O \longrightarrow KClO_4$$

Tratat cu acid sulfuric concentrat, percloratul dă naştere acidului percloric, care se separă prin distilare în vid:

$$2\,KClO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow 2\,HClO_4 + K_2SO_4$$

Percloratul de potasiu obţinut prin calcinarea menajată a cloratului de potasiu este separat de resturile de clorat, precum şi de clorura de potasiu formată, prin tratare cu apă rece, în care percloratul rămîne insolubil.

Acidul percloric mai poate fi obţinut tratînd cu acid azotic o soluţie de perclorat de amoniu.

Acidul percloric este cel mai stabil dintre acizii oxigenaţi ai clorului şi singurul care a putut fi izolat.

Este un acid foarte puternic, fiind cel mai tare acid, dintre toți acizii cunoscuți; este incolor, fumegă la aer; se amestecă cu apa în orice proporții. Se dizolvă în apă cu o dezvoltare de căldură mai mare decît aceea produsă de dizolvarea în apă a acidului sulfuric și dă cu ea o serie de hidrați, de exemplu $HClO_4 \cdot H_2O$, o substanță solidă, care se topește la 50° etc.

In afară de percloratul de potasiu, de rubidiu și de cesiu, toți perclorații sînt solubili în apă; percloratul de potasiu este insolubil în apă rece și alcool, spre deosebire de percloratul de sodiu care este solubil, din care cauză acidul percloric formează un reactiv de dozare a potasiului.

Acidul percloric este foarte stabil în soluție diluată; în soluție concentrată, el se descompune încet la lumină și repede la cald. Perclorații se descompun prin căldură la temperaturi mai înalte decît clorații, conform reacției:

$$KClO_4 \longrightarrow KCl + 2\ O_2$$

In soluție concentrată, acidul percloric este un oxidant pentru bioxidul de sulf, acidul iodhidric, trioxidul de arsen etc.

Perclorații se deosebesc de clorați prin faptul că ei nu dau clor în prezența acidului clorhidric, cum se întîmplă cu clorații și hipocloriții.

Acidul percloric este utilizat în chimia analitică la determinarea potasiului, iar un amestec de perclorat de potasiu și vaselină, numit chedită, este utilizat drept exploziv în industrie.

Anhidrida perclorică

Anhidrida perclorică Cl_2O_7 sau heptaoxidul de clor. Este un ulei incolor, care se obține prin deshidratarea acidului percloric cu pentaoxid de fosfor:

$$2\ HClO_4 + P_2O_5 \longrightarrow Cl_2O_7 + (HPO_3)_2$$

Anhidrida perclorică este, ca și ceilalți oxizi ai clorului, o substanță foarte nestabilă, descompunîndu-se cu explozie. Este totuși mai stabilă decît ceilalți oxizi ai clorului.

Oxizii și acizii oxigenați ai bromului și sărurile lor

De la brom se cunosc trei oxizi și anume: Br_2O, BrO_2 și Br_3O_8. Dintre aceștia monoxidul de brom este o substanță foarte puțin stabilă; ceilalți oxizi ai bromului sînt puțin studiați.

Se cunosc bine acidul hipobromos HBrO și acidul bromic $HBrO_3$ precum și sărurile acestor acizi, hipobromiții și bromații. Aceste combinații se obțin în aceleași condiții ca și compușii corespunzători ai clorului și au proprietăți asemănătoare cu aceștia.

Combinații ale bromului heptavalent nu sînt cunoscute pînă în prezent.

Scanned with OKEN Scanner

Soluția de hipobromit sau de bromat este utilizată drept oxidant.

Compușii oxigenați ai iodului

Dizolvînd iodul în hidroxid de sodiu se formează hipoioditul de sodiu :

$$I_2 + 2\,NaOH \longrightarrow H_2O + NaI + NaIO$$

Acidul hipoiodos ia naștere din reacția dintre o soluție apoasă de iod și oxid de mercur :

$$2\,I_2 + Hg + H_2O \longrightarrow HgI_2 + 2\,HIO$$

Hipoiodiții, ca și acidul hipoiodos, sînt mai nestabili decît compușii corespunzători ai clorului și bromului ; ei se transforma chiar la temperatura obișnuită în iodații corespunzători :

$$3\,NaIO \longrightarrow 2\,NaI + NaIO_3$$

Cauza stabilității lor mai mici este o urmare a tendinței lor de trecere în iodați, care sînt mai stabili decît clorații și bromații corespunzători, dar ca și aceștia manifestă caractere oxidante în stare topită.

Iodații alcalini tratați cu acid sulfuric pun în libertate acidul iodic :

$$NaIO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + HIO_3$$

Se mai poate obține acidul iodic și prin oxidarea iodului cu clor, în prezența apei, sau cu ajutorul acidului azotic :

$$I_2 + 6\,H_2O + 5\,Cl_2 \longrightarrow 10\,HCl + 2\,HIO_3$$

$$3\,I_2 + 10\,HNO_3 \longrightarrow 6\,HIO_3 + 10\,NO + 2\,H_2O_3$$

Acidul iodic are o stabilitate mai mare decît acizii bromic și cloric ; deși este un acid tare, acidul iodic este un acid mai slab decît acidul cloric.

Acidul iodic este o substanță solidă, cristalină, cu un gust acru-amar, foarte solubilă în apă, care prin încălzire la 200°, pierde apa și dă naștere anhidridei iodice :

$$2\,HIO_3 \xrightarrow{200^0} H_2O + I_2O_5$$

Această comportare dovedește stabilitatea mare a iodaților, în raport cu aceea a clorașilor și bromașilor, stabilitate care rezultă și din caracterul exoterm al compușilor oxigenați superiori ai iodului.

Totuși, acidul iodic și iodații au proprietăți oxidante, după cum o dovedesc, de exemplu, următoarele reacții chimice :

$$HIO_3 + 3\,(SO_2 + H_2O) \longrightarrow HI + 3\,H_2SO_4$$

$$HIO_3 + 5\,HI \longrightarrow 3\,H_2O + I_2$$

Iodații sînt oxidați de clor în soluție alcalină, dînd naștere la periodați :

$$KIO_3 + 6\,KOH + Cl_2 \longrightarrow 2\,KCl + 3\,H_2O + K_5IO_6\,(\text{deci } KIO_4 \cdot 2K_2O)$$

Tot astfel se cunoaşte şi periodatul de bariu, care prin tratare cu H_2SO_4 dă naştere acidului periodic liber :

$$Ba(IO_4)_2 \cdot 4\,BaO + 5\,H_2SO_4 \longrightarrow 5\,BaSO_4 + 2\,(HIO_4 \cdot 2\,H_2O)$$

Acidul periodic liber formează o substanţă solidă, cristalină, higroscopică, cu punctul de topire la 130°, care prin încălzire dă naştere la pentaoxid de iod şi oxigen :

$$2\,(HIO_4 \cdot 2\,H_2O) \longrightarrow 5\,H_2O + I_2O_5 + O_2$$

Heptaoxidul de iod nu se obţine pe această cale şi nu este cunoscut.

Moleculele de apă pe care le are acidul periodic se crede că intră în molecula acidului, de unde formula lui nu ar fi $HIO_4 \cdot 2\,H_2O$, ci H_5IO_6 ; aceasta corespunde faptului că se cunosc săruri ce derivă de la H_5IO_6 cum este cazul cu K_5IO_6, Ag_5IO_6, $Ba_5(IO_6)_2$ etc.

CARACTERELE GENERALE ALE ELEMENTELOR DIN FAMILIA HALOGENILOR

Elementele halogene se caracterizează prin existenţa unui număr de şapte electroni de valenţă în stratul periferic al atomului lor. Din această cauză, în combinaţiile lor obişnuite, halogenii sînt monovalenţi, atomul lor avînd tendinţa de ionizare, prin captarea unui electron ; de aici caracterul lor electronegativ a cărui intensitate scade de la fluor la iod, adică în ordinea scăderii uşurinţei de captare a electronului.

În afară de combinaţiile monovalente, care de obicei sînt ionice, clorul, bromul şi iodul dau şi forme superioare de combinaţie, numai cu oxigenul şi cu acei halogeni care sînt mai electronegativi decît halogenul respectiv. În aceste combinaţii, legăturile halogenului sînt covalente. Oxigenul este deci singurul element mai electronegativ decît clorul, bromul, şi iodul.

Fluorul, care este cel mai electronegativ dintre toate elementele se manifestă totdeauna ca un element monovalent.

De asemenea, elementele aparţinînd acestei grupe se caracterizează prin faptul că un atom al lor se combină cu un atom de hidrogen, spre a da naştere unui acid tare, de tipul acidului clorhidric.

Exceptînd fluorul, elementele acestei grupe se pot prepara după metoda comună, ce constă în a trata cu acid sulfuric un amestec de piroluzită cu halogenura metalică respectivă.

Aceşti metaloizi se combină direct cu toate elementele, exceptînd oxigenul, azotul şi carbonul etc. (fluorul se poate combina direct cu carbonul). La temperatura ordinară, ei descompun apa mai repede sau mai încet, cu formarea hidroxidului corespunzător. La o temperatură înaltă ei reacţionează asupra unui mare număr de oxizi metalici, punînd în libertate oxigenul acestora.

Fluorurile, clorurile, bromurile şi iodurile metalice sînt în cele mai multe cazuri izomorfe ; astfel, toate halogenurile potasiului cristalizează în sistemul cubic.

Scanned with OKEN Scanner

Fluorul, capul acestei familii, ocupă din punct de vedere al proprietăților sale un loc întrucîtva diferit de restul halogenilor. Astfel, el descompune soluțiile alcaline cu formare de fluorură și punere în libertate de oxigen, pe cînd clorul, bromul și iodul dau, în aceleași condiții un amestec de clorură, hipoclorit și clorat, bromură și bromat sau iodură și iodat.

Clorura, bromura și iodura de argint sînt insolubile în apă, pe cînd fluorura de argint este solubilă. Clorura, bromura și iodura de calciu sînt foarte solubile în apă, pe cînd fluorura de calciu este complet insolubilă.

Fluorul deplasează pe ceilalți halogeni din hidracizi sau din sărurile acestora, clorul deplasează pe brom și pe iod, iar bromul deplasează iodul din acidul iodhidric sau din sărurile acestuia.

ELEMENTELE DIN GRUPA a VI-a A SISTEMULUI PERIODIC

Tabelul 43

Elementele	Simbolul	Greutatea atomică	Nr de ordine	Punctul de topire	Punctul de fierbere	Valențele
Oxigen	O	16	8	−218,9°	−183,0	II
Sulf	S	32,066	16	119,2	444,6	II, IV, VI
Seleniu	Se	78,96	34	220,2	688	II, IV, VI
Telur	Te	127,61	52	452	1 390	II, IV, VI
Poloniu	Po	210	84	1 800		II, IV, VI

Considerații generale. Atomii elementelor din grupa a VI-a se caracterizează prin prezența în stratul periferic a șase electroni. În această grupă intră oxigenul, sulful, seleniul, telurul și poloniul.

Stratul periferic al atomilor din această grupă, avînd șase electroni, determină caracterul lor metaloidic dominant de valența egală cu doi. Elementele acestea trebuie să aibă un caracter electronegativ mai mic decît halogenii corespunzători din aceeași perioadă, deoarece acestora din urmă le lipsește pînă la configurația stabilă numai cîte un electron. Dimpotrivă, valența maximă pozitivă a sulfului, seleniului și telurului va fi egală cu șase, în care electronii urmează să fie cedați mai ușor decît sînt cedați aceia ai halogenilor corespunzători din aceeași perioadă.

Oxigenul a fost studiat, iar poloniul, care se formează prin transformări radioactive ale radiului, va fi studiat în cadrul elementelor radioactive.

SULFUL S = 32,06

Sulful este cunoscut din antichitate.

Stare naturală. În natură se găsește atît liber, cît și combinat.

În stare liberă — sulf nativ — se găsește în vecinătatea vulcanilor, ca de exemplu în Sicilia, Japonia și Mexic. De asemenea, mari cantități

se găsesc în U.R.S.S. şi U.S.A., fie curat, cristalizat, fie amestecat cu argilă, gips etc. şi provine din hidrogenul sulfurat, dezvoltat din fumerolele care se oxidează la aer :

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S$$

sau din descompunerea sulfurilor metalice în interiorul pămîntului. Sulfurile din interiorul pămîntului, sub influenţa apei, a bioxidului de carbon şi a unor sulfobacterii, se transformă în hidrogen sulfurat, care oxidat se transformă în zăcăminte de sulf :

$$CaS + H_2O + CO_2 = CaCO_3 + H_2S$$
$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S$$

De asemenea, găsim sulf în unele microorganisme. Astfel, sulful din rocile sedimentare provine din anumite bacterii (*Thiospirillum*) sau din anumite alge (*Beggiatoa*), care se află în unele ape dulci sau sărate. Aceste microorganisme descompun gipsul şi reduc acidul sulfuric consumînd hidrogenul sulfurat, ce se dezvoltă din această descompunere. Ele au în organismul lor pînă la 25% sulf.

Sub formă de combinaţii, el este foarte răspîndit, intrînd în constituţia a numeroase minereuri, de unde şi numele de elemente calcogene (dat elementelor din grupa a VI-a), adică generatoare de minereuri (chalcos = minereu, genein = a da naştere).

Combinaţiile sulfului aflate în natură se pot grupa în felul următor :

1. *Hidrogenul sulfurat şi bioxidul de sulf* care se găsesc în gazele vulcanice.

2. *Sulfuri metalice.* Dintre cele mai importante sulfuri putem cita : pirita FeS_2 (cubică), marcasita FeS_2 (rombică), calcopirita $Cu_2Fe_2S_4$, galena PbS, blenda ZnS, calcozina Cu_2S, stibina Sb_2S_3 etc.

3. *Sulfaţi.* Majoritatea sulfaţilor ce se găsesc în natură au fost depuşi sub formă de straturi în partea superioară a zăcămintelor de sare, la evaporarea mărilor din epocile geologice trecute. Iată cîteva exemple de sulfaţi mai des întîlniţi : gipsul $CaSO_4 . 2H_2O$, anhidritul $CaSO_4$, baritina $BaSO_4$, celestina $SrSO_4$, kiseritul $MgSO_4 . H_2O$, sarea lui Glauber $Na_2SO_4 . 10H_2O$.

4. *Combinaţii organice.* Sulful intră de asemenea în constituţia unor proteine, precum şi a mercaptanilor, substanţe organice iritante, cu miros pătrunzător, ce se află în usturoi, ceapă, muştar etc.

Sulful se găseşte în plante, animale, cărbuni de pămînt, petrol etc. Mirosul neplăcut al ouălor stricate, ca şi al cadavrelor, se datoreşte compuşilor organici cu sulf din organism, care rezultă din descompunerea substanţelor proteice.

Obţinerea sulfului. Metodele industriale de obţinere a sulfului sînt :

Extragerea din minereurile care conţin sulf liber.

— Prin *metoda calcheronilor* (Sicilia), care constă în topirea sulfului prin căldura dezvoltată de arderea unei părţi din sulful minereului,

într-un cuptor (fig. 25). Fundul şi pereţii cuptorului sînt căptuşiţi cu piatră, iar fundul cuptorului este înclinat. Se aşază pămînturile sulfuroase astfel ca din loc în loc să existe spaţii goale. Se acoperă în partea de sus cuptorul cu un strat de argilă, se dă foc sulfului din interiorul cuptorului. O parte din sulf arde, dezvoltă căldură, care face ca restul sulfului din pămînturile sulfuroase să se topească. Acesta iese din cuptor curgînd pe panta înclinată a cuptorului. Operaţia obţinerii sulfului durează 6—8 zile.

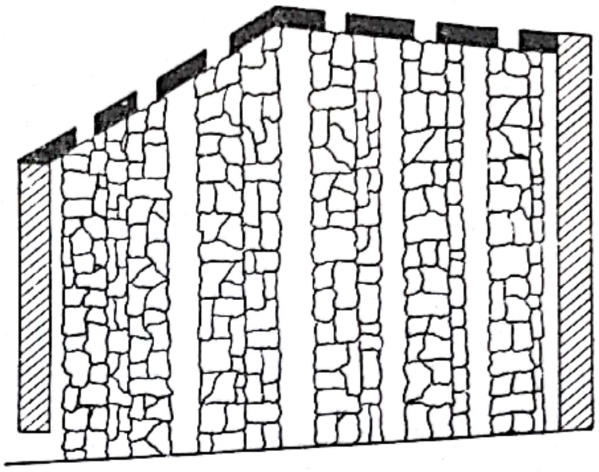


Fig. 25 — Metoda calcheronilor

— Prin *metoda de topire cu vapori de apă supraîncălziţi* sulful se poate scoate din pămînturile sulfuroase, procedeul purtînd numele de procedeul Frash.

Prin acest procedeu, sulful poate fi extras de la adîncimi de circa 200 m prin sonde compuse din trei tuburi concentrice (fig. 26).

Prin tubul exterior se trimit vapori de apă supraîncălziţi (la 160°), iar prin cel interior un curent de aer comprimat, care forţează sulful topit să se ridice la suprafaţă prin spaţiul dintre cele două tuburi.

Arderea incompletă a hidrogenului sulfurat, obţinut în industrie ca produs secundar, duce de asemenea la obţinerea sulfului:

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S$$

Calcinarea piritelor la adăpost de aer duce de asemenea la sulf:

$$FeS_2 = FeS + S$$

Reacţia este analogă aceleia de descompunere a piroluzitei în oxid salin de mangan şi oxigen:

$$3MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2$$

Prin toate metodele arătate se obţine sulf brut. Sulful pur se fabrică încălzind sulful brut într-un cazan, pînă la temperatura lui de fierbere. Vaporii de sulf sînt prinşi într-o încăpere mare, unde ei cristalizează pe pereţi, dînd naştere la floare de sulf. Cînd temperatura camerei unde vin vaporii de sulf este ridicată, aceştia se lichefiază, iar sulful lichid curge pe panta înclinată a

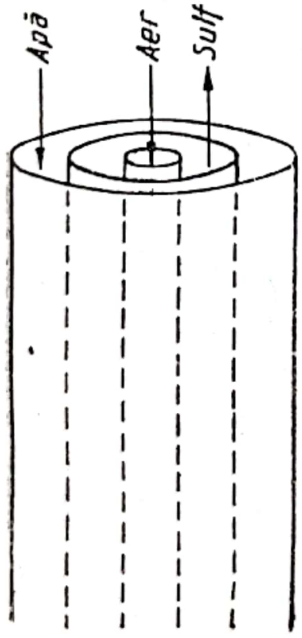


Fig. 26 — Procedeul cu sonde

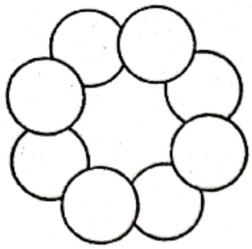


Fig. 27 — Molecula sulfului

încăperii şi este turnat în forme unde se solidifică dînd naştere sulfului în bastoane.

Proprietăţi fizice. Sulful prezintă mai multe modificări alotropice, unele cristalizate, iar altele amorfe.

Dintre formele cristaline avem sulful rombic, denumit şi sulf α şi sulful monoclinic, denumit şi sulf β. Ambele aceste forme alotropice ale sulfului au culoarea galbenă, n-au gust şi miros, sînt rele conducătoare de căldură şi electricitate, sînt insolubile în apă, fiind solubile în sulfură de carbon şi în benzen. Forma rombică are greutatea specifică 2,07 şi se topeşte la 112,8°. Forma monoclinică — deci sulful β — se obţine răcind încet sulful topit şi îndepărtînd sulful ce s-a solidificat parţial; restul de sulf cristalizează monoclinic. Astfel obţinem o masă de cristale aciculare, galbene-închis, cu greutatea specifică 1,96, care se topesc la 119°. Sub temperatura de 96° el trece în forma rombică. Temperatura de 96°, adică temperatura la care o modificare alotropică trece într-alta, poartă numele de punct *de transformare*. Ambele aceste forme alotrope ale sulfului sînt alcătuite din molecule octoatomice S_8, în care cei opt atomi de sulf formează un ciclu (fig. 27). Aceleaşi molecule se obţin şi după topirea sulfului, atîta timp cît temperatura nu este prea ridicată.

În sulful topit la temperaturi mai ridicate avem în echilibru trei modificări alotropice: o modificare numită sulf λ care este constituită din molecule octoatomice (solubilă în sulfură de carbon), o altă modificare alotropă, amorfă, insolubilă în sulfură de carbon, cu molecule foarte mari (monomolecule) şi poartă numele de S_n, precum şi modificarea S_π solubilă în sulfură de carbon la —80° şi care corespunde la S_4; la temperatura camerei, S_π trece în S_n, care apoi se transformă în sulf rombic.

Dacă încălzim sulful la 250° şi-l turnăm în vînă subţire în apă, se obţine sulful plastic, de culoare brună, care este translucid şi elastic.

În acest caz ciclul ce constituie molecula sulfului se rupe şi mai multe molecule de sulf se unesc între ele, dînd naştere la molecule uriaşe macromolecule — alcătuite din mii de atomi dispuşi în formă de lanţ ondulat (fig. 28). Cu timpul sulful plastic devine casant. Există de asemenea şi sulf amorf, coloidal, albastru şi verde etc.

La temperatura obişnuită avem S_8; o dată cu creşterea temperaturii numărul de atomi de sulf moleculă scade, astfel la 1 000° molecula de sulf este biatomică S_2, iar la 2 000°, sulful se disociază termic în atomi.

Dacă se separă sulf dintr-o sulfură solubilă în apă (de exemplu, Na_2S, $(NH_4)_2S$ etc.), prin tratarea acesteia cu un acid, se obţine o soluţie coloidală, în care particulele fazei disperse sînt particule solide albe de sulf, ce rămîn în suspensie, avînd un aspect lăptos, de unde şi numele de lapte de sulf.

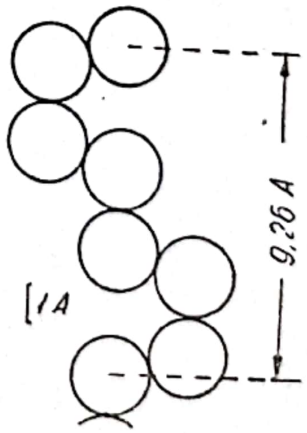


Fig. 28 — O parte din macromolecula sulfului

Scanned with OKEN Scanner

Proprietăţi chimice. Sulful este un element bivalent, tetravalent şi hexavalent. El se combină cu toate elementele, în afară de azot, aur, platină şi iridiu.

Afinitatea chimică a sulfului este mult mai mică decît aceea a oxigenului. Astfel, la temperatura obişnuită, sulful este aproape indiferent din punct de vedere chimic, fiind foarte stabil. Este însă suficient ca unele reacţii chimice ale sulfului să fie amorsate, spre a se continua de la sine, deoarece combinaţiile sulfului cu elementele sînt reacţii exoterme. Astfel, fierul, zincul, argintul, arsenul, antimoniul, pulverizate, se unesc cu sulful numai prin încălzire într-un singur punct, deoarece căldura dezvoltată prin reacţie este suficient de mare ca să ducă reacţia mai departe.

Sulful manifestă două feluri de proprietăţi.

a) *Proprietăţi datorite caracterului electronegativ* (analogie de comportare cu oxigenul). Sulful se aseamănă cu oxigenul prin aceea că se comportă faţă de multe elemente ca şi acesta, jucînd rolul de comburant. Elementele faţă de care sulful manifestă caractere negative sînt acelea care în sistemul periodic se găsesc aşezate în diferitele pericade, la stînga acestui element, iar în aceeaşi grupă, sub el. Acesta este cazul hidrogenului metalelor şi al unor metaloide, cum sînt fosforul şi carbonul. Astfel, reacţia vaporilor de sulf cu hidrogenul dă naştere unui compus exoterm, de o construcţie asemănătoare cu a apei şi care este hidrogenul sulfurat :

$$H_2 + S \underset{400—2000^0}{\overset{\text{pe la } 400^0}{\rightleftharpoons}} H_2S$$

Sulful poate reacţiona cu hidrogenul atomic chiar la temperatura camerei, dînd H_2S.

Fosforul şi carbonul reacţionează cu vaporii de sulf, formînd sulfurile corespunzătoare :

$$P_4 + 10\,S = 2\,P_2S_5$$
$$C + 2\,S = CS_2$$

Fierul, cuprul, plumbul, zincul etc., ard cu incandescenţă în vaporii de sulf ; la o temperatură ordinară, reacţia nu are loc decît dacă metalul se găseşte în stare de pulbere, iar sulful (floare de sulf) dacă este umezit ; şi în acest caz se formează sulfuri :

$$Cu + S = CuS$$
$$Fe + S = FeS$$

b) *Proprietăţi reducătoare datorite caracterului electropozitiv.* Faţă de halogeni şi oxigen, adică faţă de elementele mai electronegative decît el, sulful este combustibil, avînd deci proprietăţi reducătoare. Astfel :

— Clorul se combină cu sulful, putînd da naştere la mai multe combinaţii, ca protoclorura de sulf S_2Cl_2 şi tetraclorura de sulf SCl_4, aceasta din urmă nefiind stabilă decît la temperaturi joase :

$$Cl_2 + 2\,S = S_2Cl_2$$
$$2Cl_2 + S = SCl_4$$

(cu fluorul şi cu clorul se combină prin încălzire la 100°).

— În oxigen sau în aer, sulful arde cu flacără albăstruie, trecînd în bioxid de sulf, denumit şi anhidridă sulfuroasă :

$$O_2 + S = SO_2$$

Oxigenul necesar pentru transformarea sulfului în bioxid de sulf poate fi luat şi din unele substanţe compuse oxigenate, a căror stabilitate nu este mai mare ca a bioxidului de sulf. Astfel, acidul sulfuric concentrat este redus de sulf prin încălzire, iar acidul azotic prin fierbere :

$$2\ H_2SO_4 + S = 2\ H_2O + 3\ SO_2$$

$$4\ HNO_3 + S = 2\ H_2O + 4\ NO_2 + SO_2$$

$$2\ KClO_3 + 3\ S = 2\ KCl + 3\ SO_2$$

Această comportare dovedeşte şi mai bine caracterul reducător al sulfului.

Cu acidul clorhidric, sulful nu reacţionează. Floarea de sulf amestecată cu cloratul de potasiu, în pulbere, formează un amestec exploziv.

Întrebuinţări. Sulful are o largă întrebuinţare şi anume.

a) La fabricarea bioxidului de sulf, a trioxidului de sulf şi a acidului sulfuric, a sulfurii de carbon, a unor materii colorante (ultramarinul, vopseaua albastră), a mătăsii artificiale.

b) La fabricarea chibriturilor (în amestec cu cloratul de potasiu), a pulberii negre de puşcă şi a artificiilor (în amestec cu cărbune şi azotat de potasiu).

c) La vulcanizarea cauciucului, prin încălzirea cauciucului natural cu 1—3 % sulf, la temperatura de 110—140°, ceea ce împiedică cauciucul de a se înmuia sub influenţa căldurii, fără a i se micşora elasticitatea.

d) La fabricarea izolatorilor (prin topire cu parafină).

Cauciucul cu mult sulf constituie ebonitul, un material izolant foarte bun.

e) La sulfurarea viilor (spre a combate dezvoltarea ciupercii parazite, a filoxerei şi a diferitelor ciuperci şi duşmani ai plantelor agricole). El este folosit şi ca insecticid, sulful fiind toxic pentru unele organisme inferioare.

f) În terapeutică sulful serveşte la fabricarea pomezilor sau a unor săpunuri, folosite la tratarea unor boli de piele şi tulburări de nutriţie. etc.

g) Ca dezinfectant şi deparazitant, prin ardere în aer şi transformare în bioxid de sulf, mai ales ca dezinfectant al unor vase şi butoaie (prin arderea sulfului în interiorul lor).

Prezenţa sulfului în fier sau oţel dăunează rezistenţei acestora la coroziune.

COMBINAȚIILE SULFULUI

HIDROGENUL SULFURAT H_2S

Sulful formează cu hidrogenul acidul sulfhidric H_2S și acizii polisulfhidrici H_2S_x.

Starea naturală. Hidrogenul sulfurat este destul de răspîndit în natură în stare liberă dar numai în cantități mici. El provine:

a) Din reacțiile chimice ce se petec în scoarța pămîntului; sulfurile sau sulfații metalici (ca sulfatul de calciu) sînt reduși în prealabil în sulfuri, care reacționează apoi cu bioxidul de carbon, conform reacțiilor:

$$CaSO_4 \xrightarrow{\text{reducere}} CaS$$

$$CaS + CO_2 + H_2O \longrightarrow CaCO_3 + H_2S$$

b) Din descompunerea unor minerale sub acțiunea unor bacterii din pămînt.

c) Prin descompunerea putredă a materiilor organice de origine animală și vegetală, sub acțiunea anumitor microorganisme, cum ar fi bacteria coli, bacteria tifică, bacteria mezentherică etc.

Astfel de fenomene de descompunere a materiilor de natură mai ales organică, sub acțiunea microorganismelor, poartă numele de fermentații. Fenomenele acestea de descompunere chimică pe care le provoacă microorganismele sînt determinate de necesitatea acestor microorganisme de a elibera prin descompunere, fie anumite elemente necesare nutriției lor, fie o anumită cantitate de energie calorică necesară îndeplinirii funcțiunilor vitale ale organismului.

Astfel, prin descompunerea substanțelor proteice din cadavrele animalelor și din plante, ca și prin descompunerea albușului de ou, a verzei stricate, a excrementelor, a deșeurilor, se produce hidrogen sulfurat.

Preparare. Hidrogenul sulfurat se poate prepara în mai multe feluri.

a) Prin combinarea directă a elementelor, trecînd un curent de hidrogen peste sulf topit:

$$2H_2 + 2\ S \underset{400-2\,000^0}{\overset{300-400^0}{\rightleftharpoons}} 2\ H_2S$$

Nu se prepară însă sintetic, din cauză că viteza de reacție a hidrogenului sulfurat este foarte mică.

b) Prin descompunerea sulfurilor cu un acid. Astfel, sulfura feroasă FeS, care este un produs industrial, se descompune cu acidul clorhidric în clorură feroasă și hidrogen sulfurat:

$$FeS + 2\ HCl = FeCl_2 + H_2S$$

Hidrogenul sulfurat astfel preparat nu este însă pur, ci conține și hidrogen, din cauza fierului liber pe care sulfura feroasă artificială îl

conține totdeauna. Întrebuințînd sulfuri de calciu sau de bariu obținem hidrogen sulfurat pur.

Sulfurile naturale sînt atacate mai greu, dînd cînd sînt bine cristalizate — un gaz pur; cea mai folosită este sulfura de antimoniu, care se descompune ușor cu acizii:

$$Sb_2S_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3\ H_2S$$

Pentru descompunerea sulfurilor, acidul cel mai potrivit este acidul clorhidric, care nu este atacat de hidrogenul sulfurat, nici în soluție diluată, nici în soluție concentrată; acidul sulfuric în schimb este atacat de hidrogenul sulfurat, cînd este concentrat și la cald, conform reacției:

$$H_2SO_4 + H_2S = 2\ H_2O + SO_2 + S$$

Pirita (disulfura de fier) nu este atacată de acidul clorhidric și deci ea nu poate servi la prepararea hidrogenului sulfurat.

c) Hidrogenul sulfurat mai poate fi preparat prin distilarea uscată a cărbunilor de pămînt, fiind reținut din amestecul de gaze obținute cu ajutorul unor mase adsorbante, care cedează apoi H_2S la încălzirea acesteia.

Proprietăți fizice. Hidrogenul sulfurat este un gaz incolor, cu miros de ouă stricate. Moleculele hidrogenului sulfurat nu sînt asociate ca cele ale apei. Este solubil în alcool și în apă, cu care formează un hidrat $H_2S.7H_2O$. La temperatura de 10°, un volum de apă dizolvă circa 3,5 volume hidrogen sulfurat, formînd apa de hidrogen sulfurat. Căldura de dizolvare a hidrogenului sulfurat este de 4,500 cal. Fierbe la —62° și se topește la —83°. Este mai greu decît aerul, avînd densitatea de 1,19.

Moleculele de hidrogen sulfurat au o formă triunghiulară, unghiul dintre valențele sulfului fiind de 90°.

Proprietăți chimice. Prin încălzirea la adăpost de aer, la temperaturi de peste 400°, hidrogenul sulfurat se disociază în hidrogen și sulf. La 1 200° se disociază termic 40%, el fiind mult mai puțin stabil decît apa, care se disociază termic tot 40%, însă la o temperatură de circa 3 500°.

— Hidrogenul sulfurat reacționează cu foarte multe elemente.

Clorul și bromul reacționează atît cu hidrogenul sulfurat gazos, cît și cu apa de hidrogen sulfurat, iar iodul numai cu apa de hidrogen sulfurat:

$$H_2S + Cl_2 = 2\ HCl + S$$

Pe această proprietate se bazează folosirea apei de clor sau de brom la tratarea intoxicațiilor cu hidrogen sulfurat, prin ungerea nărilor cu o soluție slabă de apă de clor sau apă de brom. Tot pe această proprietate se bazează folosirea clorului la identificarea analitică a hidrogenului sulfurat.

— În aer sau în oxigen, hidrogenul sulfurat poate fi aprins și arde cu flacără albastră, dînd naștere bioxidului de sulf și apei:

$$2\ H_2S + 3\ O_2 = 2\ H_2O + 2\ SO_2$$

În această reacție, sulful bivalent din hidrogenul sulfurat trece în sulf tetravalent (bioxid de sulf).

Scanned with OKEN Scanner

În aer puțin arde numai hidrogenul, iar sulful se depune ca atare :

$$2\,H_2S+O_2=2\,H_2O+2\,S$$

Această ultimă reacție se petrece dacă expunem la aer, la rece, soluțiile apoase ale hidrogenului sulfurat, care se tulbură repede din cauza sulfului coloidal ce se obține. Din această cauză, ca să se păstreze bine, apa de hidrogen sulfurat se ține în sticle pline pînă la dop și bine închise, iar pentru prepararea ei se întrebuințează apă proaspăt fiartă și apoi răcită (din care s-a alungat astfel aerul).

În prezența unui corp poros, care joacă un rol catalitic, oxidarea hidrogenului sulfurat merge însă pînă la formarea acidului sulfuric :

$$H_2S+2\,O_2=H_2SO_4$$

— Cu excepția aurului și a platinei, toate metalele reacționează cu hidrogenul sulfurat. Metalele alcaline dau sulfuri acide, iar celelalte metale dau sulfuri. Astfel, sodiul dă cu hidrogenul sulfurat sulfura acidă de sodiu, iar argintul și zincul dă sulfura de argint, respectiv sulfura de zinc, conform reacțiilor :

$$2\,Na+2\,H_2S=2\,NaHS+H_2$$

$$2\,Ag+H_2S=Ag_2S+H_2$$

$$Zn+H_2S=ZnS+H_2$$

Hidrogenul sulfurat reacționează cu foarte multe substanțe compuse.

Hidroxizii alcalini se combină cu hidrogenul sulfurat, dînd sulfuri sau hidrosulfuri :

$$KOH+H_2S=H_2O+KHS$$ (hidrosulfură de potasiu)

$$2\,KOH+H_2S=2\,H_2O+K_2S$$ (sulfură de potasiu)

Sulfhidrații se mai formează și cu hidroxizii alcalino-pămîntoși; toți ceilalți hidroxizi dau sulfuri.

Hidrogenul sulfurat este deci un acid ale cărui săruri se numesc sulfuri și hidrosulfuri, el fiind un acid slab.

Disocierea hidrogenului sulfurat se face în două feluri :

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + SH^-$$

$$H_2S \rightleftharpoons 2\,H^+ + S^{--}$$

Reacția a doua are loc în soluții foarte diluate. Hidrogenul sulfurat este un acid foarte slab, ceva mai slab decît acidul carbonic. La o soluție n/10 de H_2S, gradul de disociere este de 0,07%; din această cauză, soluțiile de acid carbonic descompun sulfurile, punînd în libertate H_2S. Hidrogenul sulfurat poartă și numele de acid sulfhidric.

Hidrogenul sulfurat dă cu amoniacul sulfura de amoniu, incoloră, cînd este proaspăt preparată :

$$2\,NH_3+H_2S=(NH_4)_2S$$

Multe săruri metalice reacționează cu hidrogenul sulfurat, dînd sulfuri; astfel, sulfatul de cupru, acetatul de plumb etc. precipită în soluție cu hidrogenul sulfurat sulfurile respective:

$$CuSO_4 + H_2S = H_2SO_4 + CuS$$

$$Pb(CH_3-COO)_2 + H_2S = 2\ OH_3-COOH + PbS$$

Chiar sărurile solide ale unor metale pot fi transformate în sulfuri, în contact cu hidrogenul sulfurat. Din această cauză, picturile făcute cu vopsele de plumb (ca de pildă ceruza), sub acțiunea cantităților de hidrogen sulfurat din atmosferă, trec din culoarea albă (ceruza) în culoarea neagră. La fel, obiectele confecționate din argint se înnegresc, tot din cauza formării PbS, neagră, cu hidrogenul sulfurat din aer.

Sulfurile metalice au culori foarte diferite și solubilități diferite. Astfel, HgS, CuS, PbS, Ag_2S, FeS sînt sulfuri negre, As_2S_3 este galbenă, Sb_2S_3 galbenă-portocalie, MnS roz și ZnS albă. În ceea ce privește solubilitatea sulfurilor, unele sînt solubile în apă, ca sulfurile alcaline și cele alcalino-pămîntoase, altele sînt solubile în acizi diluați, ca ZnS, MnS, FeS, sau în acizi concentrați, ca CuS, PbS, As_2S_3, sau în apa regală cum sînt HgS și NiS.

Datorită acestor proprietăți, hidrogenul sulfurat găsește întrebuințări în chimia analitică, la identificarea multor cationi.

Față de numeroase substanțe compuse, hidrogenul sulfurat manifestă proprietăți reducătoare.

Astfel acidul sulfuric concentrat este redus în sulf și bioxid de sulf (viteza de reacție este mai mare la cald):

$$H_2SO_4 + H_2S = 2\ H_2O + S + SO_2$$

Acidul azotic este redus în hipoazotită NO_2 (reacția are loc cu aprindere):

$$2HNO_3 + H_2S = 2\ H_2O + S + 2NO_2$$

Permanganatul de potasiu în soluție acidă este redus în sare manganoasă:

$$2\ KMnO_4 + 3\ H_2SO_4 = 2\ MnSO_4 + K_2SO_4 + 3\ H_2O + 5O$$

$$5O + 5\ H_2S = 5\ H_2O + 5S$$

Sărurile ferice, în soluție acidă, sînt reduse în săruri feroase:

$$2\ FeCl_3 + H_2S = 2\ HCl + 2\ FeCl_2 + S$$

De asemenea, hidrogenul sulfurat gazos poate reduce bioxidul de sulf gazos, după reacția:

$$2\ H_2S + SO_2 = 2\ H_2O + 3\ S$$

Aceasta este reacția care are loc la ieșirea acestor gaze din vulcani și care determină formarea sulfului în jurul vulcanilor.

Proprietățile reducătoare ale hidrogenului sulfurat se datoresc faptului că ionii de sulf cedează ușor electronii lor, transformîndu-se în atomi neutri de sulf.

Scanned with OKEN Scanner

Hidrogenul sulfurat este unul din cei mai puternici reducători.

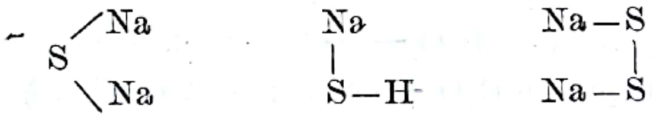
Proprietăți fiziologice. Hidrogenul sulfurat este otrăvitor, îndeosebi în concentrație mare; inspirat în cantități mari, el provoacă moartea; inspirat zile de-a rîndul, el produce fenomene de intoxicație cronică. Cauza otrăvirii cu hidrogen sulfurat este formarea unei combinații stabile cu hemoglobina sîngelui precum și paralizarea centrului nervos ce comandă fenomenul respirației.

Drept antidot în otrăvirile cu hidrogen sulfurat; după scoaterea intoxicatului din atmosfera de hidrogen sulfurat, i se face acestuia respirația artificială și i se ung nările cu apă de clor sau apă de brom.

Întrebuințări. Hidrogenul sulfurat găsește întrebuințări în chimia analitică, la identificarea unor cationi.

Sulfuri și polisulfuri

Sărurile hidrogenului sulfurat se numesc sulfuri. Ele sînt de trei feluri: sulfuri, hidrosulfuri și polisulfuri:



Cele mai importante sînt sulfurile metalelor alcaline. Sulfurile metalice se obțin prin mai multe procedee.

1. Prin arderea metalelor în vapori de sulf, adică prin unirea directă a elementelor, așa cum am văzut:

$$Fe + S = FeS$$

2. Prin reducerea sulfaților cu cărbune. Această metodă se folosește pentru prepararea industrială a sulfurilor metalelor alcaline sau alcalino-pămîntoase. Procedeul constă în topirea sulfaților cu cărbune, în cuptoare cu vatră:

$$Na_2SO_4 + 2\,C = Na_2S + 2\,CO_2$$

3. Sulfurile solubile alcaline și sufura de amoniu se obțin prin acțiunea hidrogenului sulfurat asupra hidroxizilor corespunzători. Saturînd soluția unui hidroxid alcalin cu hidrogen sulfurat se formează o hidrosulfură:

$$NaOH + H_2S = Na-S-H + H_2O$$

Tratate cu un exces de bază, hidrosulfurile dau naștere sulfurilor corespunzătoare:

$$NaSH + NaOH = Na_2S + H_2O$$

4. Sulfurile metalelor grele, care sînt extrem de puțin solubile în apă, se obțin prin acțiunea hidrogenului sulfurat sau a unei sulfuri solubile asupra sărurilor metalelor respective, dizolvate în apă:

$$CuSO_4 + H_2S = CuS + H_2SO_4$$

Sulfurile, cu excepția celor alcaline, sînt greu solubile în apă.

Sulfurile alcaline suferă în soluție o puternică hidroliză:

$$Na_2S + H_2O \rightleftharpoons NaSH + NaOH$$

Hidroliza se manifestă şi în cazul sulfurilor, care, cu toate că sînt greu solubile, au totuşi o solubilitate reală; astfel sulfurile metalelor alcalino-pămîntoase se hidrolizează, conform reacţiei:

$$2\,CaS + 2\,H_2O \longrightarrow Ca(SH)_2 + Ca(OH)_2$$

Mecanismul acestei hidrolize poate fi reprezentat astfel:

$$CaS + H_2O \longrightarrow HSCaOH$$

$$2\,HSCa\text{-}OH \longrightarrow Ca(SH)_2 + Ca(OH)_2$$

Hidrosulfurile formate în reacţiile de hidroliză de mai sus pot fi hidrolizate mai departe prin fierbere pînă la hidrogen sulfurat, în soluţie sau suspensie rămînînd numai hidroxidul alcalin:

$$Ca(SH)_2 + 2\,H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + 2\,H_2S$$

Unele sulfuri metalice, cum ar fi acelea ale metalelor trivalente sînt atît de uşor hidrolizabile, încît nu se pot obţine în soluţie. Acesta este de exemplu cazul sulfurilor de aluminiu şi de crom, care în soluţie se descompun hidrolitic complet, dînd precipitate de hidroxid de aluminiu şi de hidroxid de crom:

$$Al_2S_3 + 6\,H_2O \longrightarrow 3\,H_2S + 2\,Al(OH)_3$$

$$Cr_2S_3 + 6\,H_2O \longrightarrow 3\,H_2S + 2\,Cr(OH)_3\downarrow$$

Cauza acestei mari uşurinţe de degradare hidrolitică trebuie atribuită pe de o parte faptului că atît hidrogenul sulfurat, cît şi hidroxidul metalic, formează componenţi foarte puţin ionizaţi, iar pe de altă parte, că hidroxidul metalic $Al(OH)_3$ sau $Cr(OH)_3$ apare într-o proporţie mult superioară solubilităţii lui în apă, din care cauză precipită; în urma precipitării, unul din termenii echilibrului iese din sistem, din care cauză reacţia se deplasează cu o mare viteză la dreapta, devenind astfel totală.

Sulfurile metalelor grele, cum ar fi sulfura de fier sau cea de cupru, care sînt practic insolubile în apă, nu manifestă nici o tendinţă de hidroliză vizibilă.

Unele sulfuri sînt utilizate în industrie ca substanţe reducătoare, mai ales la prepararea coloranţilor cu sulf, cum este cazul sulfurii de sodiu; amestecul de K_2S şi Na_2S cu var se întrebuinţează în industria pielăriei, al îndepărtarea părului de pe piele (depilant).

Hidrosulfurile în soluţie, ca şi soluţiile (de sulfuri alcaline) care formează uşor hidrosulfuri prin hidroliză spontană, au proprietatea de a se oxida prin şedere la aer, dînd naştere la polisulfuri şi mai ales la disulfuri:

$$4\,NaHS + O_2 = 2\,H_2O + 2\,Na_2S_2$$

$$4\,NH_4SH + O_2 = 2\,H_2O + 2NH_4\text{—}S\text{—}S\text{—}NH_4$$

Polisulfurile au fost cunoscute de alchimişti, care le-au dat numele de *hepar sulfuris*.

Se mai pot obţine polisulfuri, datorită proprietăţilor pe care le manifestă sulfurile alcaline şi cele alcalino-pămîntoase de a dizolva sulful:

$$Na_2S + S = Na_2S_2 \text{ disulfura de sodiu}$$

Prin această acțiune a sulfului asupra sulfurilor alcaline și alcalino-pămîntoase se obține un amestec de polisulfuri de constituția generală MeS_x, în care x are valori cuprinse între 2 și 7.

Dacă se evaporă apa din aceste soluții se obțin cristale de polisulfuri, colorate în galben pînă la roșu-portocaliu, după cantitatea de sulf pe care o conțin.

Polisulfurile se mai obțin și prin topirea sulfurilor alcaline cu sulf:

$$Na_2S + S = Na_2S_2$$

În ceea ce privește structura polisulfurilor, atomii de sulf formează lanțuri, în care ei sînt uniți între ei. Astfel, hidrogenul trisulfurat este:

$$H : \ddot{\underset{\cdot\cdot}{S}} : \ddot{\underset{\cdot\cdot}{S}} : \ddot{\underset{\cdot\cdot}{S}} : H$$

Spre deosebire de sulfurile simple, care sînt incolore, polisulfurile au o culoare care variază de la galben pînă la roșu-portocaliu, după cum conțin o cantitate mai mică sau mai mare de sulf.

Stabilitatea acestor polisulfuri este cu atît mai mică, cu cît conținutul lor în sulf este mai mare.

Prin tratare cu acizi, polisulfurile se descompun, dînd naștere hidrogenului sulfurat și depunînd sulf:

$$Na_2S_3 + 2\,HCl = 2\,NaCl + H_2S + 2\,S$$

Reacția de descompunere a acizilor polisulfhidrici poate fi reprezentată astfel:

$$H_2S_n = H_2S + (n-1)\,S$$

Descompunerea are loc prin încălzire, sau chiar cînd acești acizi vin în contact cu apa.

Dacă tratarea soluțiilor de polisulfură se face cu acid clorhidric concentrat, răcit puternic, nu mai are loc o depunere de sulf, ci se formează o masă uleioasă, alcătuită dintr-un amestec de acizi polisulfhidrici, nestabili, care la o ușoară încălzire se descompun — mai ales în prezența urmelor de hidroxizi alcalini — în hidrogen sulfurat și sulf. Din această masă uleioasă s-a putut izola în stare pură hidrogenul di-, tri- și pentasulfurat. Acești acizi polisulfhidrici sînt instabili și de mică importanță.

Polisulfurile se întrebuințează la combaterea paraziților plantelor; astfel este cazul zemii sulfocalcice, obținute prin fierberea laptelui de var cu sulf:

$$3\,Ca(OH)_2 + 12\,S = 2\,CaS_5 + CaS_2O_3 + 3\,H_2O$$

Soluția ce ia naștere conține polisulfură de calciu și tiosulfat de calciu.

Sulfura galbenă de amoniu este folosită în chimia analitică calitativă, ea fiind formată dintr-un amestec de polisulfuri. Polisulfurile mai găsesc utilizări la obținerea cauciucului sintetic.

Polisulfurile cele mai des întîlnite în natură sînt pirita FeS_2, sarea acidului bisulfhidric, cristalizată în sistemul cubic, ca și marcasita FeS_2, cristalizată în sistemul rombic.

Scanned with OKEN Scanner

COMBINAŢIILE SULFULUI CU HALOGENII

De la sulf se cunosc o serie de combinaţii nepolare cu halogenii, date în tabelul de mai jos.

Tabelul 44

Combinaţiile halogenate ale sulfului

F	Cl	Br	I
S_2F_2	S_2Cl_2	S_2Br_2	—
SF_2	SCl_2	—	—
SF_4	SCl_4	—	—
SF_6	—	—	—
S_2F_{10}	—	—	—

Aceşti compuşi se obţin prin combinarea directă a sulfului cu halogenii în anumite condiţii.

Posibilitatea de formare şi de stabilitate a acestor combinaţii este determinată pe de o parte de antagonismul electrochimic dintre sulf şi halogenul respectiv, iar pe de altă parte de diferenţa dintre razele atomului de sulf şi ale atomilor de halogen; cu cît această diferenţă este mai mare, cu atît atomul de sulf poate fixa un număr mai mare de atomi de halogen. Pentru aceste motive, combinarea iodului cu sulful este anevoioasă, sulful putînd forma cele mai multe combinaţii cu fluorul.

Importanţa acestora este restrînsă, combinaţiile sulfului cu clorul fiind cele mai bine studiate. Dintre acestea, singura stabilă este protoclorura de sulf S_2Cl_2, numită în mod obişnuit şi monoclorură. Această substanţă, care se obţine introducînd un curent de clor în sulf topit, se prezintă ca un lichid galben, cu miros înecăcios, care se descompune hidrolitic sub acţiunea apei:

$$2\,S_2Cl_2 + 2\,H_2O = 4\,HCl + SO_2 + 3\,S$$

Pe baza determinării greutăţii moleculare, protoclorurii de sulf îi corespunde formula brută S_2Cl_2 şi formula structurală Cl—S—S—Cl.

Protoclorura de sulf fumegă la aer şi poate dizolva pînă la 66% sulf. Ea se întrebuinţează la vulcanizarea cauciucului, ca dizolvant pentru sulf precum şi ca substanţă clorurantă în chimia organică.

La temperatura camerei, clorurile şi bromurile de sulf, ca şi sulfura de flor sînt lichide, fluorurile sînt gazoase, acestea din urmă fiind incolore, iar clorurile şi bromurile de sulf sînt colorate de la galben-pal la roşu.

OXIZII ŞI OXIACIZII

Sulful formează cu oxigenul mai mulţi oxizi, în care atomul de sulf este bi-, tetra- şi hexavalent. Aceşti oxizi sînt monoxidul de sulf, denumit şi protoxidul de sulf SO, bioxidul de sulf SO_2, trioxidul de sulf SO_3 şi peroxizii de sulf SO_n, în care n este mai mare de 3.

Scanned with OKEN Scanner

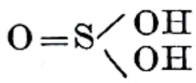
Monoxidul de sulf, care a fost descoperit în ultimii ani, este o substanţă foarte nestabilă ; a fost obţinut din bioxid de sulf şi vapori de sulf, sub acţiunea descărcărilor electrice, la presiune joasă. Prin răcire la —120° se formează un polimer $(SO)_n$, care se descompune uşor în SO_2 şi sulf.

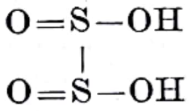
Oxizii sulfului dau naştere la acizi oxigenaţi. De la monoxidul de sulf se cunoaşte acidul sulfoxilic. La tratarea monoxidului de sulf cu hidroxid de potasiu are loc următoarea reacţie :

$$SO + 2\,KOH = K_2SO_2 + H_2O$$

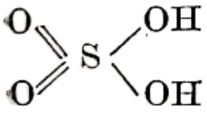
Se obţine deci sulfoxilatul de potasiu, un corp alb, cristalin, care în aer devine galben-brun şi care este o sare a acidului sulfoxilic, acid ce nu a fost încă obţinut în stare liberă.

Dela bioxidul de sulf se cunosc acidul sulfuros H_2SO_3 şi acidul hidrosulfuros $H_2S_2O_4$, care au următoarele structuri :

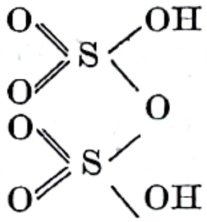




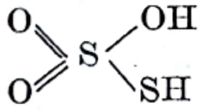
De la trioxidul de sulf se cunosc acizii sulfuric H_2SO_4, pirosulfuric $H_2S_2O_7$ (cunoscut numai sub formă de săruri) şi politionici $H_2S_x\,O_6$ (în care x poate fi cuprins între 2 şi 6). Structurile acestor acizi sînt următoarele :



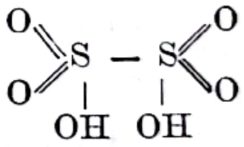
Acid sulfuric



Acid pirosulfuric

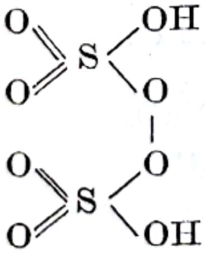


Acid tiosulfuric

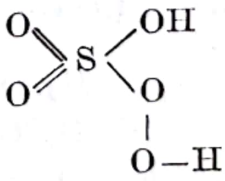


Acid ditionic

De la peroxizii de sulf SO_n şi anume de la heptoxidul de sulf S_2O_7 se cunosc acizii persulfuric $H_2S_2O_8$ şi monopersulfuric H_2SO_5, cu următoarele formule de constituţie :



Acid persulfuric



Acid monopersulfuric

BIOXIDUL DE SULF

Stare naturală. Anhidrida sulfuroasă se găseşte în emanaţiile vulcanice şi în apele din vecinătatea vulcanilor, apoi în atmosfera oraşelor mari, unde provine din arderea cărbunilor de pământ ce conţin şi puţin sulf.

Preparare. Bioxidul de sulf se poate prepara în mai multe feluri.

a) Prin arderea sulfului în aer:

$$S + O_2 = SO_2$$

b) Prin încălzirea (prăjirea) sulfurilor, cum este cazul blendei ZnS şi al piritei FeS_2, care se transformă prin ardere în aer în oxid de zinc şi tiroxid de fier:

$$2\,ZnS + 3\,O_2 = 2\,ZnO + 2\,SO_2$$

$$4\,FeS_2 + 11\,O_2 = 2\,Fe_2O_3 + 8\,SO_2$$

Atît arderea piritei, cît şi a blendei, sînt reacţii exoterme.

Căldura dezvoltată în aceste reacţii este suficientă pentru a întreţine reacţia de oxidare, care se continuă astfel de la sine, la o temperatură de circa 400°.

Arderea sulfurilor de mai sus constituie o metodă industrială de preparare atît a bioxidului de sulf, cît şi a oxizilor metalici; aceştia din urmă sînt apoi folosiţi ca materie primă, pentru obţinerea industrială a metalelor, prin reducerea cu ajutorul cărbunelui (coxului metalurgic).

Astfel de combinaţii ale metalelor se numesc minerale. Mineralele din care se extrag metalele pe cale industrială, cum sînt oxizii sau sulfurile de mai sus, care se formează în scoarţa pămîntului, se numesc minereuri.

c) În laborator, bioxidul de sulf se poate prepara prin reducerea acidului sulfuric cu metale sau cu metaloizi, ce au un caracter electronegativ egal sau mai mic decît al sulfului.

1. Sulful reduce acidul sulfuric prin încălzire la 400°, dînd bioxid de sulf:

$$2\,H_2SO_4 + S = 2\,H_2O + 3\,SO_2$$

2. Carbonul (cărbunele de lemn) reduce acidul sulfuric sau sulfatul de bariu, oxidîndu-se în bioxid de carbon:

$$2\,H_2SO_4 + C = 2\,H_2O + 2\,SO_2 + CO_2$$

$$BaSO_4 + 2\,C = 2\,CO_2 + BaS$$

$$BaS + 3\,BaSO_4 = 4\,BaO + 4\,SO_2$$

3. Cuprul reacţionează cu acidul sulfuric la cald, cu dezvoltare de bioxid de sulf:

$$H_2SO_4 + Cu = SO_2 + H_2O + CuO$$

$$H_2SO_4 + CuO = H_2O + SO_4Cu$$

În mod obişnuit, bioxidul de sulf se obţine în laborator, prin tratarea sulfiţilor alcalini cu acizi, în aparatul Kipp:

$$Na_2SO_3 + 2\,H_2SO_4 = 2\,NaHSO_4 + H_2SO_3$$

$$H_2SO_3 = H_2O + SO_2$$

Proprietăţi fizice. Anhidrida sulfuroasă este un gaz incolor, cu miros înţepător, înecăcios, cu densitatea 2,26. Se dizolvă în apă cu dezvoltare de căldură. La presiunea ordinară se lichefiază la −8° şi se solidifică la −72°, iar la 3 atmosfere se lichefiază la temperatura ordinară. Bioxidul

de sulf lichid este un bun dizolvant pentru numeroase substanțe minerale și organice.

Solubilitatea diferită a hidrocarburilor în SO_2 lichid are o mare importanță tehnică. Benzenul și hidrocarburile nesaturate sînt solubile în SO_2 lichid, pe cînd hidrocarburile saturate sînt insolubile. Pe această proprietate se bazează *procedeul Edeleanu* privind separarea hidrocarburilor, procedeu utilizat la rafinarea petrolului lampant.

La evaporarea bioxidului de sulf lichid se produce o puternică scădere de temperatură, pînă la $-50°$.

Bioxidul de sulf gazos nu are moleculele asociate (polimerizate), după cum rezultă din determinarea densității acestui gaz.

Structura moleculei de SO_2 este asemănătoare cu cea a ozonului, în care atomii de oxigen sînt așezați la o distanță de 120°.

Bioxidul de sulf este adsorbit cu mare putere de cărbunele activ.

Proprietăți chimice. Din cauza marii afinități a sulfului pentru oxigen, anhidrida sulfuroasă este foarte stabilă, nedisociindu-se în sulf și oxigen decît la temperaturi foarte ridicate.

a) Cu elementele, anhidrida sulfuroasă reacționează în modul următor;

— Hidrogenul o reduce, la rece, pînă la hidrogen sulfurat, iar în tub încălzit la roșu, pînă la sulf:

$$SO_2 + 3\,H_2 \longrightarrow 2\,H_2O + H_2S$$

$$2\,SO_2 + 4\,H_2 \longrightarrow 4\,H_2O + S$$

— Tot astfel cărbunele reduce bioxidul de sulf pînă la sulf elementar, dacă este încălzit la 800°:

$$SO_2 + 2\,C = 2\,CO + S$$

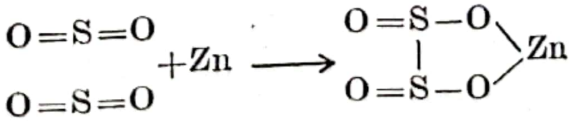
—De asemenea, zincul metalic reduce bioxidul de sulf în soluție apoasă, dînd naștere sării de zinc a acidului hidrosulfuros (hidrosulfitul de zinc):

$$2\,SO_2 + Zn = ZnS_2O_4$$

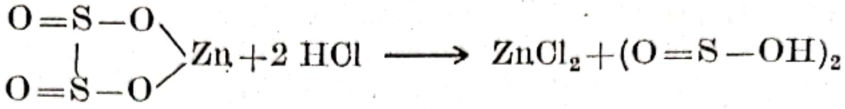
Mecanismul acestei reacții se concepe în sensul că fiecare moleculă de SO_2 captează un electron pe care-l cedează zincul, acesta din urmă devenind ion:

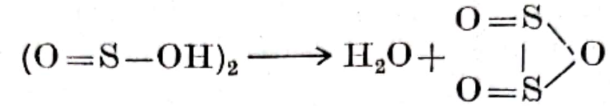
$$2\,SO_2 + Zn = 2\,SO_2^{--} + Zn^{++}$$

Ionul SO_2^{--} astfel format se stabilizează prin polimerizare (dimerizare). În sistemul clasic de notație atomică, această reacție se exprimă în felul următor:

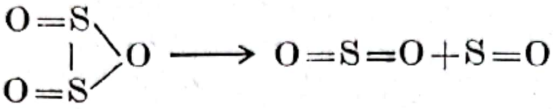


Prin acidularea hidrosulfiților se pune în liberate acidul hidrosulfuros, cu totul nestabil, care se descompune imediat în SO_2 și sulf. Reprezentăm mai jos mecanismul acestei reacții :





(instabil)



(instabil)

$$2\ SO \longrightarrow SO_2 + S$$

Elementele electropozitive reduc deci bioxidul de sulf.

Clorul, oxigenul și în general elementele mai electronegative decît sulful oxidează bioxidul de sulf în felul următor.

— Clorul reacționează cu bioxidul de sulf în prezența luminii solare, dînd clorura de sulfuril SO_2Cl_2, care se descompune cu apa în acid clorhidric și acid sulfuric ; are deci loc oxidarea bioxidului de sulf în acid sulfuric :

$$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$$
$$SO_2Cl_2 + 2\ H_2O = 2\ HCl + H_2SO_4$$

— Bioxidul de sulf nu arde și nu întreține arderea. Oxigenul uscat nu reacționează cu bioxidul de sulf uscat la nici o temperatură ; în prezența buretelui de platin are loc însă oxidarea sa în trioxid de sulf :

$$2\ SO_2 + O_2 = 2\ SO_3$$

În schimb, în prezența apei, oxigenul reacționează foarte ușor cu bioxidul de sulf, oxidîndu-l în acid sulfuric. Din această cauză, ca să se păstreze nealterate soluțiile apoase de SO_2, ele trebuie preparate cu apă proaspăt fiartă și răcită și păstrate în flacoane pline, bine închise. Bioxidul de sulf gazos, sub influența temperaturilor înalte, trece în trioxid de sulf și sulf :

$$3\ SO_2 = 2\ SO_2 + S$$

b) Față de un mare număr de substanțe compuse, bioxidul de sulf manifestă un caracter reducător foarte pronunțat, din cauza oxidabilității sale ușoare în soluție, cum am văzut mai sus.

— Astfel, acidul azotic este redus de bioxidul de sulf în hipoazotidă, în timp ce bioxidul de sulf se oxidează în acid sulfuric :

$$2\ HNO_3 + SO_2 = 2\ NO_2 + H_2SO_4$$

— Bicromatul de potasiu — care știm că este capabil să dezvolte (formeze) în soluție acidă trei atomi de oxigen de fiecare moleculă de bicromat — oxidează și el bioxidul de sulf în acid sulfuric, reducîndu-se totodată în sare cromică :

$$K_2Cr_2O_7 + 4\ H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 4\ H_2O + 3\ O$$
$$3\ O + 3\ SO_2 + 3H_2O = 3\ H_2SO_4$$

Scanned with OKEN Scanner

— În aceleași condiții și permanganatul de potasiu oxidează bioxidul de sulf în acid sulfuric, reducîndu-se totodată în sare manganoasă :

$$2\ KMnO_4 + 3\ H_2SO_4 = 2\ MnSO_4 + K_2SO_4 + 3\ H_2O + 5\ O$$
$$5\ O + 5\ SO_2 + 5\ H_2O = 5\ H_2SO_4$$

— De asemenea, sărurile ferice — ca clorura ferică — sînt reduse de bioxidul de sulf în săruri feroase :

$$2\ FeCl_3 + SO_2 + 2\ H_2O = 2\ FeCl_2 + 2\ HCl + H_2SO_4$$

c). Față de substanțele mai puternic reducătoare decît el, bioxidul de sulf poate fi însă un oxidant ; astfel hidrogenul sulfurat este oxidat, cu formare de apă și sulf :

$$SO_2 + 2\ H_2S = 2\ H_2O + 3\ S$$

În prezența a mari cantități de apă, reacția de mai sus duce și la formarea unui amestec de acizi politionici, care au formula generală $H_2S_xO_6$.

ACIDUL SULFUROS ȘI SULFIȚII

Anhidrida sulfuroasă se dizolvă ușor în apă ; soluțiile apoase conțin bioxid de sulf dizolvat ca atare, dar și combinat cu apa, ca acid sulfuros.

Acidul sulfuros nu poate fi izolat în stare pură ; prin încălzirea soluțiilor de acid sulfuros, se elimină tot bioxidul de sulf, deci :

$$SO_2 + H_2O \underset{\text{la cald}}{\overset{\text{la rece}}{\rightleftharpoons}} H_2SO_3$$

Chiar la rece, echilibrul este deplasat mai mult la stînga, astfel încît prin dizolvarea bioxidului de sulf în apă, cantitățile de acid sulfuros formate sînt foarte mici.

Acidul sulfuros este un acid bibazic, de tărie mijlocie.

Disocierea electrolitică a acestei molecule are loc în mod succesiv, în felul următor :

$$H_2SO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^-$$
$$HSO^-_3 \rightleftharpoons H^+ + SO_3^{--}$$

Disocierea celui de al doilea atom de hidrogen are loc însă numai după ce disocierea primului atom este completă, adică numai la o diluare foarte mare.

Faptele de mai sus ne arată că în soluția apoasă a bioxidului de sulf are loc concomitent un dublu echilibru chimic :

$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3 \rightleftharpoons \begin{matrix} H^+ \\ HSO_3^- \end{matrix}$$

Prin încălzirea soluțiilor de acid sulfuros, bioxidul de sulf se elimină (dezvoltîndu-se), ceea ce ne arată că se face o deplasare continuă a echilibrului de la dreapta spre stînga. Dimpotrivă, prin alcalinizarea soluției, echilibrul de mai sus se deplasează invers, spre dreapta, ca urmare a fixării ionilor de hidrogen sub formă de apă, practic nedisociată :

$$(HSO_3^- + H^+) + (Na^+ + OH^-) \rightleftharpoons H_2O + (HSO_3^- + Na^+)$$

Cu alcalii acidul sulfuros formează săruri. Aceste săruri sînt de două feluri: sulfiţi (de tipul Na_2SO_3) şi bisulfiţi sau sulfiţi acizi (de tipul $NaHSO_3$).

Acidul sulfuros sau mai exact soluţiile apoase ale bioxidului de sulf — ca şi ale sulfiţilor de altfel — manifestă caractere reducătoare puternice.

1. În prezenţa apei halogenii oxidează H_2SO_3:

$$H_2SO_3 + H_2O + Cl_2 = 2\,HCl + H_2SO_4$$

2. De asemenea, în soluţie acidă, permanganatul de potasiu este decolorat de acidul sulfuros; tot astfel se comportă şi bioxidul de mangan:

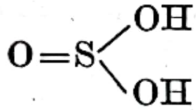
$$MnO_2 + H_2SO_3 = MnSO_4 + H_2O$$

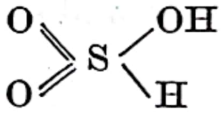
Acidul sulfuros concentrat acţionează ca oxidant asupra sărurilor feroase, a clorurilor cuproase, stanoase şi mercuroase. Astfel, calomelul este oxidat la sublimat, în prezenţa acidului clorhidric, după reacţia:

$$H_2SO_3 + 4\,HCl + 2\,Hg_2Cl_2 = 4\,HgCl_2 + 3\,H_2O + S$$

Acidul sulfuros decolorează mulţi coloranţi organici. În acest caz sarea acidului sulfuros se adiţionează pe molecula colorantului, care, modificîndu-şi structura, se decolorează,

Acidul sulfuros are două constante de disociere: $K_1 = 2 \cdot 10^{-2}$ şi $K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$. Această constatare şi încă alte fapte ne arată că acidul sulfuros poate exista sub două forme izomere:

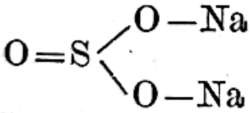
I 

II 

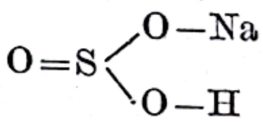
Prima formulă se atribuie acidului liber şi celei mai mari părţi a sărurilor sale, iar cea de a doua mai mult sărurilor acide.

Sărurile acidului sulfuros. După cum arată constituţia sa, acidul sulfuros poate forma două tipuri de săruri: sulfiţi (de tipul Na_2SO_3) şi bisulfiţi sau sulfiţi acizi (de tipul $NaHSO_3$).

Formulele desfăcute ale acestor săruri sînt:



sulfit neutru de sodiu



sulfit acid de sodiu

Bisulfiţii se obţin introducînd un curent de bioxid de sulf, în soluţia sau suspensia unui hidroxid metalic:

$$H_2SO_3 + NaOH = H_2O + NaHSO_3$$

Sulfiţii acizi pot fi obţinuţi numai cu hidroxizii metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase.

Tratînd soluţia unui bisulfit cu un exces de hidroxid metalic, se obţine sulfitul corespunzător:

$$NaHSO_3 + NaOH = H_2O + Na_2SO_3$$

Soluţiile sulfiţilor metalelor alcaline au o reacţie bazică; cele ale bisulfiţilor au o reacţie slab acidă.

Din punct de vedere al formei cristaline şi al solubilităţii, sulfiţii neutri se aseamănă cu carbonaţii respectivi. Sulfiţii metalelor grele nu sînt solubili în apă.

Ca şi soluţiile acidului sulfuros, acelea ale sulfiţilor şi bisulfiţilor manifestă caractere reducătoare faţă de diferiţii agenţi oxidanţi.

Sulfiţii sînt uşor descompuşi de acizii tari, punînd în libertate SO_2:

$$Na_2SO_3 + 2\,HCl = 2\,NaCl + SO_2 + H_2O$$

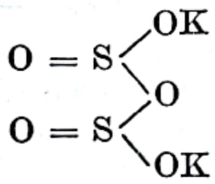
Sulfiţii se oxidează uşor, chiar cu oxigenul din aer, ei trecînd în sulfaţii respectivi. Prin încălzire, sulfiţii se descompun, dînd sulfuri şi sulfaţi:

$$4\,Na_2SO_3 = Na_2S + 3\,Na_2SO_4$$

Prin încălzire sau chiar prin şedere vreme mai îndelungată bisulfiţii alcalini pierd o moleculă de apă, dînd naştere sărurilor acidului pirosulfuros (necunoscut în stare liberă):

$$2\,K\,HSO_3 = H_2O + K_2S_2O_5$$

Formula desfăcută a pirosulfitului de potasiu este următoarea:



Aceste săruri sînt folosite în fotografie, la vopsirea ţesăturilor şi în oenologie, ca dezinfectanţi sau pentru conservare, sub denumirea improprie de metabisulfiţi.

Prin dizolvare în apă multă, pirosulfiţii alcalini trec din nou în bisulfiţi.

Proprietăţi fiziologice. Bioxidul de sulf constituie un iritant al căilor respiratorii. El are de asemenea un efect nociv asupra plantelor, datorită dizolvării lui în apa de pe suprafaţa frunzelor şi oxidării ulterioare a acidului sulfuros la acid sulfuric. Cele mai sensibile plante sînt coniferele, de unde şi dispariţia lor în jurul oraşelor mari, unde se ard cărbunii care conţin şi sulf.

Întrebuinţări. Bioxidul de sulf, acidul sulfuros şi sulfiţii se folosesc la fabricarea acidului sulfuric, la stingerea coşurilor, ca insecticid slab şi ca dezinfectant (antiseptic) în industria alimentară, la arderea sulfului în butoaie, la sulfitarea vinurilor, ca decolorant pentru mătase, lînă, pene, paie, clei de peşte etc., fiind mai bun decît clorul care le atacă, precum şi la clarificarea zemurilor de sfeclă din industria zahărului. Mai este folosit la fabricarea gheţii artificiale, sub formă de bioxid de sulf lichid (care prin evaporare produce frig), şi la conservarea unor produse alimentare ca pulpele de fructe (caise, prune, mere etc.).

Soluţiile de bisulfit de calciu dizolvă la fierbere sub presiune lignina din lemn, lăsînd intactă celuloza fibrelor lemnoase, proprietate ce-l face a fi utilizat la prepararea celulozei din care se fabrică hîrtia.

Bisulfitul de sodiu este utilizat la distrugerea urmelor de clor din ţesăturile albite, el reducînd clorul şi dînd acid clorhidric, care nu mai atacă fibrele:

$$NaHSO_3 + Cl_2 + H_2O = NaHSO_4 + 2HCl$$

Bisulfitul de potasiu cu acidul tartric din vin pune în liberatate acidul sulfuros, care are o acţiune distrugătoare asupra microorganismelor. Pe această proprietate se bazează folosirea lui la conservarea vinurilor, a berii şi a cidrului.

Trioxidul de sulf SO_3

Această substanţă nu există în stare liberă în natură şi ea a fost cunoscută prima dată de Basilius Valentinus, care a denumit-o „sare filozofică".

Preparare. Trioxidul de sulf sau anhidrida sulfurică se prepară în industrie trecînd la cald (400—450°), peste un catalizator (azbest platinat, trioxid de fier sau de crom, pentaoxid de vanadiu sau vanadat de argint), un amestec de bioxid de sulf şi oxigen sau aer :

$$2\ SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2\ SO_3$$

Trioxidul astfel obţinut serveşte la fabricarea acidului sulfuric.

Folosind această metodă va trebui să eliminăm compuşii arsenului, fosforului etc., care atacă catalizatorul.

În laborator trioxidul de sulf se poate obţine prin distilarea în vase de sticlă a acidului sulfuric fumegător (a acidului pirosulfuric) :

$$H_2S_2O_7 = H_2SO_4 + SO_3$$

Se mai obţine prin deshidratarea acidului sulfuric cu pentaoxid de fosfor :

$$H_2SO_4 + P_2O_5 = SO_3 + 2\ HPO_3$$

de asemenea trioxidul de sulf se poate obţine prin încălzirea unor sulfaţi sau a bisulfaţilor :

$$2\ FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2$$
$$Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3\ SO_3$$
$$2\ KHSO_4 = H_2O + K_2SO_4 + SO_3$$

Proprietăţi. Trioxidul de sulf gazos corespunde formulei SO_3. Prin condensarea vaporilor se obţine, chiar la temperatura camerei, un produs cristalin cu formula probabilă a unui trimer $(SO_3)_3$, care prin şedere trece cu vremea într-un polimer macromolecular de constituţie necunoscută. Tot la temperatura camerei se află un SO_3 lichid, care se solidifică la 168° şi fierbe la 44,8°.

Toate varietăţile sînt extrem de higroscopice şi fumegă la aer.

Prin încălzire la temperaturi de peste 450°, trioxidul de sulf se disociază termic :

$$SO_3 \rightleftarrows SO_2 + O$$

Cînd se dizolvă trioxidul de sulf în apă are loc o reacţie chimică, formîndu-se acid sulfuric :

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

Scanned with OKEN Scanner

Aviditatea trioxidului de sulf pentru apă este atît de mare, încît el carbonizează substanţele organice, luîndu-le hidrogenul şi oxigenul.

Trioxidul de sulf se combină cu oxizii metalici, formînd sulfaţi. Astfel, cu oxidul de calciu el dă naştere sulfatului de calciu :

$$SO_3 + CaO = CaSO_4$$

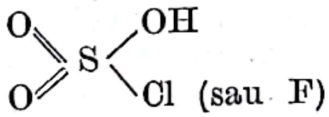
În multe cazuri, el se comportă ca un oxidant puternic, mai ales faţă de substanţele organice (pe care le transformă în alcooli, fenoli şi chiar acizi).

Cu acidul clorhidric uscat reacţionează dînd acidul clorosulfonic :

$$SO_3 + HCl = HClSO_3$$

Acidul clorosulfonic se combină energic cu apa, dînd acid sulfuric şi acid clorhidric.

Aceeaşi reacţie are loc şi cu acidul fluorhidric uscat, dînd naştere acidului fluorosulfonic. Aceşti acizi au următoarele formule :



La fel, trioxidul de sulf dă combinaţii de adiţie cu acidul selenios, acidul azotic, acidul acetic etc.

Anhidrida sulfurică este utilizată la prepararea acidului sulfuric, prin procedeul de contact.

Acidul sulfuric

Stare naturală. Acidul sulfuric se găseşte liber în apele din regiunile vulcanice; sub formă de săruri — sulfaţi — se află în apele minerale şi obişnuite, apoi în anumite roci şi minerale (gips $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$, baritină $BaSO_4$, sulfat de magneziu $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ etc.).

Unele moluşte *Gasteropodae* din genul *Dolium* au în saliva lor acid sulfuric diluat.

Prepararea. Alchimiştii foloseau metoda obţinerii acidului sulfuric din alaun, incomplet deshidratat. Acesta, ca şi sulfatul feric incomplet deshidratat, se obţine prin oxidarea lentă în aer umed a sulfurilor şi apoi prin calcinarea acestora, astfel :

$$4FeS + 9O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)SO_4$$

$$2Fe(OH)SO_4 = Fe_2O_3 + H_2SO_4 + SO_3$$

Astăzi, acidul sulfuric, care este unul din cele mai importante produse industriale, se prepară prin două metode.

a) *Metoda de contact*, bazată pe oxidarea bioxidului de sulf cu oxigenul din aer în trioxid de sulf şi apoi introducerea acestuia în apă sau în acid sulfuric. Combinarea bioxidului de sulf cu oxigenul se face după reacţia de echilibru :

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$$

Deoarece căldura dezvoltată în reacţia de combinare tinde să ridice temperatura şi să provoace deci disocierea termică a trioxidului de sulf format (principiul deplasării echilibrului), randamentele cele mai bune se

obțin la o temperatură mai joasă. Cum însă la 300° viteza de reacție este mică, acest procedeu nu este rentabil. Se evită aceste neajunsuri utilizînd catalizatori (azbest platinat, trioxid de fier, pentaoxid de vanadiu, vanadat de argint, oxizi de crom etc.). Astfel, la 430° și în prezența unui burete de platin drept catalizator, în proporție de 99% din cantitatea de bioxid de sulf pusă în reacție se transformă în trioxid de sulf, iar la 600° și în prezența trioxidului de fier drept catalizator, această proporție scade la 70%. Folosind pentaoxid de vanadiu V_2O_5 la 500° se obține tot 99%, dar catalizatorul este mult mai ieftin și nu este atacat așa de ușor ca platina.

Transformarea bioxidului de sulf în trioxid de sulf cu ajutorul catalizatorilor nu are însă loc decît în prezența apei.

Trioxidul de sulf astfel obținut dă naștere apoi cu apa acidului sulfuric :

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

Din cauza căldurii foarte mari dezvoltate prin dizolvarea anhidridei sulfurice în apă, această dizolvare este însoțită de pierderi de anhidridă sulfurică, ce se răspîndește în aer sub formă de nori albi. Spre a evita pierderile, anhidrida sulfurică nu se dizolvă direct în apă, ci mai întîi în acid sulfuric, cu care formează acidul pirosulfuric $H_2S_2O_7$, denumit și acid fumans :

$$H_2SO_4 + SO_3 = H_2S_2O_7$$

Tratînd apoi acidul pirosulfuric cu apă se obține acid sulfuric obișnuit, de concentrația dorită, denumit acid sulfuric de contact :

$$H_2S_2O_7 + H_2O = 2H_2SO_4$$

b) *Metoda camerelor de plumb* se bazează pe faptul că bioxidul de sulf obținut în cuptorul de ardere a piritelor se oxidează cu ajutorul oxigenului atmosferic în trioxid de sulf, prin intervenția catalitică a oxizilor de azot. Trioxidul de sulf format se dizolvă apoi în apă spre a da acidul sulfuric, în însești camerele de reacție. Se obține astfel un acid sulfuric cu o concentrație de 60%, care apoi prin concentrare în vase de plumb (platină sau sticlă) ajunge la o concentrație de 96% (cu densitatea 1,87 sau 65,5° Bé).

Rolul catalitic oxidant al acidului azotic și al oxizilor de azot în camerele de plumb, unde are loc o serie complexă de reacții, se poate reprezenta prin următoarele ecuații :

$$SO_2 + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO_2$$
$$2NO_2 + H_2O = HNO_2 + HNO_3$$
$$SO_2 + 2HNO_2 = H_2SO_4 + 2NO$$
$$4NO + O_2 + 2H_2O = 4HNO_2$$
$$2HNO_2 + O_2 = 2HNO_3$$

$$SO_2 + HO - NO_2 = SO_2\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown ONO\end{matrix}$$ Acidul nitrozil sulfuric

$$HO - SO_2 - O - NO + H_2O = H_2SO_4 + HNO_2$$

Schematic, o fabrică de obținere a acidului sulfuric prin procedeul camerelor cu plumb poate fi reprezentată ca în figura 29.

Bioxidul de sulf purificat intră prin orificiul (*1*), în *turnul lui Glower* (*G*). Prin partea de sus a acestuia se introduc oxizi de azot în prima cameră de plumb. O parte din bioxidul de sulf este oxidat și trecut în acid sulfuric, chiar în turnul lui Glower. Prin partea superioară a camerelor

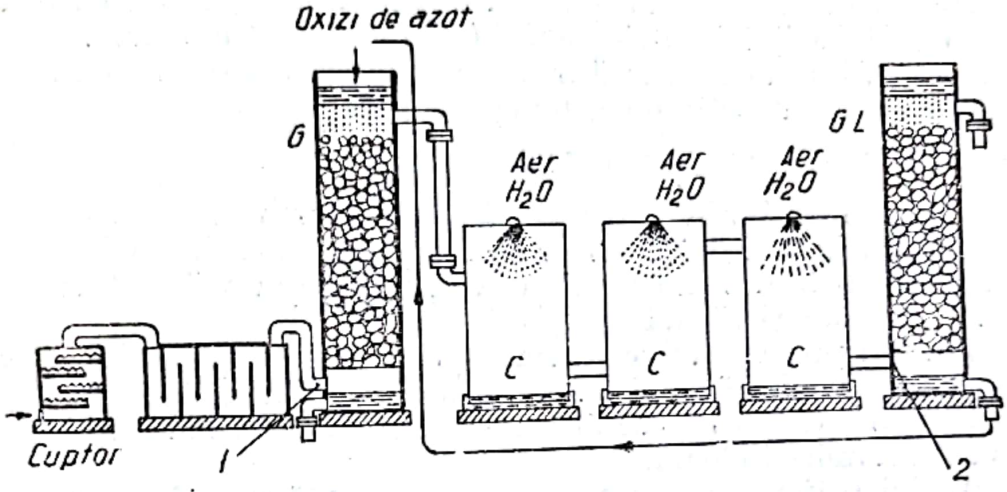


Fig. 29 — Procedeul camerilor de plumb (după C. Nenițescu)

de plumb se introduce aer și apă fin dispersată și se produce transformarea în acid sulfuric. Bioxidul de sulf netransformat intră din prima cameră de plumb, cu oxizii de azot, în a doua și apoi a treia cameră de plumb, el transformîndu-se în acid sulfuric, care se scurge pe la partea inferioară a camerelor de plumb. Oxizii de azot trec mai departe în *turnul lui Gay-Lussac* (*G.L.*) unde, pe la partea superioară, se introduce acid sulfuric, care îi dizolvă. Amestecul de acid sulfuric și oxizi de azot este din nou îndreptat în turul lui Glower și astfel oxizii de azot îndeplinesc din nou rolul lor catalitic.

Acidul sulfuric obținut în camere poate conține drept impurități vapori nitroși, sulfat de plumb, compuși de-ai arsenului, seleniului etc.

Proprietăți fizice. Acidul sulfuric pur, care corespunde formulei H_2SO_4, este un lichid uleios incolor și fără miros. În stare pură el se prezintă ca o masă cristalină, cu punctul de topire la 10°. În prezența apei el formează mai mulți hidrați, avînd puncte de topire diferite și anume:

H_2SO_4	acid sulfuric pur (monohidrat)	cu punctul de topire	10°
$H_2SO_4 . H_2O$	„ cu 1 moleculă de apă	„ „ „	8°
$H_2SO_4 . 2H_2O$	„ „ 2 „	„ „ „	−27°
$H_2SO_4 . 4H_2O$	„ „ 4 „	„ „ „	−38°

Acești hidrați nu corespund însă unor combinații chimice perfect definite. De fapt, punctul de topire al acidului sulfuric ce conține apă variază cu concentrația lui; această variație nu este însă continuă; curba care ne dă variația punctului de topire al acestor hidrați cu concentrația prezintă patru maxime, corespunzînd celor patru hidrați de mai sus.

Acidul sulfuric pur (100 %) nu conduce curentul electric. El absoarbe apa cu multă aviditate, dezvoltînd multă căldură. Soluțiile sale sînt electroliți. Acidul concentrat din comerț conține circa 98 % H_2SO_4; acesta fierbe la 338° și distilează la aceeași temperatură, ca și cum ar fi o substanță pură, fiind un amestec azeotrop; el poartă numele de acid sulfuric concentrat sau de acid sulfuric ordinar.

Acidul sulfuric ordinar este un lichid incolor, inodor, cu densitatea 1,854 la 0° (66° Bé). Este avid de apă (cum am văzut mai înainte), formînd diferiți hidrați, din care cauză amestecul lui cu apa se face cu dezvoltare de căldură și contracție de volum;

$$50\ cm^3\ H_2SO_4^r + 50\ cm^3\ H_2O = 97{,}1\ cm^3\ soluție + căldură$$

Diluarea unui acid sulfuric concentrat cu apa trebuie făcută cu precauție, avînd în vedere marea sa afinitate pentru apă. Niciodată nu se va introduce apă în acid sulfuric, ci acid sulfuric în apă, puțin cîte puțin, agitînd continuu și răcind soluția.

Pînă în prezent nu se cunoaște acid sulfuric sub stare de vapori; la distilare se crede că se obține un amestec de SO_3 și H_2O.

El poate dizolva cantități diferite de SO_3, formînd acidul sulfuric fumans, denumit și oleum.

Acidul sulfuric impur este negru și poartă numele de vitriol.

Proprietăți chimice. Din cauza aviditătii sale pentru apă, acidul sulfuric descompune unele substanțe organice (lemnul, zahărul, hîrtia etc.) carbonizîndu-le. Această acțiune destructivă este generală și se manifestă și față de țesuturi (piele, mucoase) determinînd arsuri dureroase și atît de grave, încît efectele nu se mai pot combate dacă acidul sulfuric a fost prea concentrat.

Prin încălzire pînă la 400°, acidul sulfuric se descompune, în anhidră sulfurică și apă:

$$H_2SO_4 = SO_3 + H_2O$$

La temperaturi mai mari, între 400 și 1 300°, descompunerea merge chiar pînă la formarea de bioxid de sulf:

$$H_2SO_4 = SO_2 + H_2O + O$$

Din cauza acestei proprietăți ce o are de a elimina oxigen și de a se reduce la SO_2, acidul sulfuric se comportă ca un oxidant slab. El este redus astfel de unele elemente pînă la bioxid de sulf; asemenea acțiuni reducătoare față de acidul sulfuric au de exemplu hidrogenul în stare născîndă, sulful, fosforul, cărbunele etc.:

$$2H_2SO_4 + S = 3SO_2 + 2H_2O$$
$$2H_2SO_4 + C = 2SO_2 + CO_2 + 2H_2O$$

De asemenea și unele metale — mercurul, cuprul — reduc în anumite condiții acidul sulfuric; astfel cuprul cu acidul sulfuric la cald dă sulfat de cupru și bioxid de sulf:

$$H_2SO_4 + Cu = CuO + H_2O + SO_2$$
$$H_2SO_4 + CuO = H_2O + CuSO_4$$

Acidul sulfuric manifestă acțiunea sa oxidantă — așa după cum am văzut — și asupra HBr, HI, H_2S la rece. Pentru aceste motive nu se poate folosi H_2SO_4 la prepararea H_2S din FeS și nici la prepararea HBr și HI. Dacă nu toate metalele reduc acidul sulfuric, în schimb toate reacționează cu acidul sulfuric — cu excepția aurului — formînd săruri neutre numite sulfați (ca Na_2SO_4), sau săruri acide, numite bisulfați (ca $NaHSO_4$):

$$H_2SO_4 + 2Na = Na_2SO_4 + H_2$$
$$H_2SO_4 + Na = NaHSO_4 + H$$

Cu metalele alcaline aceste reacții sînt violente și nu constituie metode de preparare a acestor săruri. Chiar și platina este atacată la temperatura de fierbere a acidului sulfuric.

Sulfații și bisulfații se mai formează și prin neutralizarea totală sau parțială a acidului sulfuric cu bazele:

$$H_2SO_4 + 2KOH = K_2SO_4 + 2H_2O$$
$$H_2SO_4 + KOH = H_2O + KHSO_4$$

Acidul sulfuric este un acid puternic; deși nu este mai puternic decît acidul clorhidric și cel azotic, el pune totuși în libertate acești acizi din sărurile lor, deoarece aceștia din urmă sînt mai volatili.

Disocierea electrolitică a acidului sulfuric se poate face în două moduri diferite, formînd ioni mono- și bivalenți:

$$H_2SO_4 \rightleftarrows HSO_4^- + H^+$$
$$HSO_4^- \rightleftarrows SO_4^{--} + H^+$$

Disocierea primului atom de hidrogen este totală, chiar într-o soluție relativ mai concentrată; din această cauză H_2SO_4 este un acid puternic.

Acidul sulfuric oxidează la cald unele metale, ca argintul, cuprul, mercurul, reducîndu-se la bioxid de sulf, astfel:

$$H_2SO_4 \text{ conc.} + Cu = CuO + H_2O + SO_2$$

ulterior:

$$H_2SO_4 \text{ exces} + CuO = CuSO_4 + H_2O$$

Alte metale — cum ar fi de exemplu fierul, aluminiul, cromul — nu sînt atacate de acidul sulfuric concentrat, acestea fiind atacate numai de acidul sulfuric diluat. Spunem că aceste metale prezintă fenomenul de pasivitate față de H_2SO_4 concentrat, proprietate care poate fi folosită pentru conservarea și transportul H_2SO_4 concentrat în vase de tablă de fier.

Se înțelege prin pasivitate o anumită stare a unor metale, în care, tendința lor de a trece în ioni pozitivi este foarte mult încetinită. Astfel o placă de aluminiu, cufundată mai întîi în acid sulfuric concentrat, nu mai reacționează nici cu acidul sulfuric diluat, în care în mod obișnuit se dizolvă.

Pasivitatea se explică prin formarea la suprafața metalului a unei pături subțiri insolubile de oxid, cum este în cazul aluminiului și cromului, sau de oxigen, cum este în cazul fierului.

Scanned with OKEN Scanner

De asemenea, nici plumbul nu reacționează cu acidul sulfuric, cînd concentrația lui este însă mai mică de 80%. În acest caz, explicația este următoarea : în contact cu acidul sulfuric se formează pe suprafața metalului un strat subțire de sulfat de plumb $PbSO_4$, insolubil în acid sulfuric, cu o concentrație mai mică de 80%; dacă însă concentrația soluției sulfurice este mai mare de 80%, sulfatul de plumb format reacționează cu acidul sulfuric concentrat, trecînd în soluție ca bisulfat de plumb :

$$PbSO_4 + H_2SO_4 = Pb(HSO_4)_2$$

Întrebuințări. Acidul sulfuric are foarte multe întrebuințări.

1. La prepararea acidului clorhidric, a acidului azotic, a sulfatului și bisulfatului de sodiu.

2. În metalurgie, în industria alcoolului, la rafinarea petrolului lampuat, a uleiurilor minerale, la obținerea benzenului, toluenului, la fabricarea diferiților pigmenți, a explozivilor etc.

3. La fabricarea îngrășămintelor chimice, ca a sulfatului de amoniu, a superfosfaților etc., precum și la fabricarea sulfaților de cupru, fier, aluminiu, magneziu, crom, nichel etc., întrebuințați la protecția plantelor, tăbăcărie, galvanotehnică, medicină etc.

Aproape nu există industrie chimică care să nu întrebuințeze acid sulfuric.

4. La prepararea unor combinații chimice organice și la purificarea acestora.

5. Acidul sulfuric în concentrație de 96% este utilizat drept deshidratant la uscarea aerului, clorului etc., iar acidul sulfuric fumans, se întrebuințează la fabricarea unor coloranți organici.

6. În concentrație de 20% se utilizează la umplerea acumulatorilor.

Sărurile acidului sulfuric

Sulfații sînt săruri frumos cristalizate, cu un gust sărat, ca sulfatul de amoniu $(NH_4)_2SO_4$, sau amar, ca sulfatul de magneziu $MgSO_4$ și sulfatul de sodiu Na_2SO_4. În general sînt solubile în apă. Greu solubili sînt sulfatul de plumb, sulfatul mercuros și sulfații metalelor alcalino-pămîntoase (cu excepția sulfatului de magneziu care este ușor solubil).

Sulfații foarte greu solubili ($BaSO_4$, $SrSO_4$, $RaSO_4$) cristalizează fără apă de cristalizare. Dintre aceștia sulfatul de bariu posedă cea mai mică solubilitate în apă. Sulfații solubili cristalizează de obicei cu mai multe molecule de apă, astfel :

$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$	sulfat de aluminiu
$AlK(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$	alaunul ordinar
$Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$	sarea lui Glauber
$MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$	sarea amară
$CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$	piatra vînătă etc.

Asemănători cu sulfatul dublu de aluminiu și cu cel de potasiu, cu 12 molecule de apă (alaunul ordinar), sînt toți sulfații dubli ai unui metal trivalent și unul alcalin monolvalent. Ei se numesc alauni și cristalizează

în sistemul cubic, cu 12 molecule de apă. Formula lor generală este $Me^{III}.Me^{I}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, unde Me^{III} poate fi aluminiul, cromul, fierul, manganul, nichelul, vanadiul, taliul etc., iar Me^{I} metalele alcaline, amoniul, taliul, (nu însă cuprul, argintul, aurul, mercurul etc.).

În alaunі, cei doi sulfaţi nu dau naştere unei combinaţii complexe, însuşirile lor în soluţie fiind acelea ale unui amestec al celor doi sulfaţi.

Asemănător sulfatului de magneziu $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ sînt şi sulfaţii a numeroase metale bivalente, ca sulfaţii de mangan, fier, nichel, cobalt, zinc, care cristalizează tot cu şapte molecule de apă; aceştia se numesc *vitrioli*. Dintre sulfaţii solubili ai metalelor bivalente, excepţie face sulfatul de cupru, care cristalizează numai cu cinci molecule de apă de cristalizare.

Sulfaţii metalelor alcaline rezistă la temperaturi foarte mari, fără a se descompune. Dimpotrivă, sulfaţii acizi ai acestor metale se topesc la temperaturi relativ joase (circa 200°). Încălziţi peste punctul lor de topire, bisulfaţii (sulfaţii acizi) dau naştere pirosulfaţilor:

$$2NaHSO_4 = Na_2S_2O_7 + H_2O$$

Prin dizolvare în apă, pirosulfaţii regenerează sulfaţii acizi:

$$Na_2S_2O_7 + H_2O = 2NaHSO_4$$

Sulfaţii acizi şi pirosulfaţii sînt deci ranversibili.

Noi înţelegem prin *ranversibilitate* proprietatea ce o au două substanţe de a trece una în alta şi invers, în condiţii de lucru diferite. În cazul nostru, cît încălzim bisulfatul de sodiu în stare uscată, el pierde apa şi trece în pirosulfat; acesta din urmă poate trece din nou în bisulfat, cînd se dizolvă în apă.

Noţiunea de ranversibilitate este deci deosebită de aceea de reversibilitate, unde cele două substanţe coexistă în echilibru în aceleaşi condiţii de lucru.

Sulfaţii metalelor alcalino-pămîntoase rezistă şi ei destul de bine la temperaturi ridicate; ei se descompun însă la temperatura de circa 1 500°:

$$CaSO_4 = CaO + SO_3$$

Sulfaţii metalelor grele, deşi sînt şi ei rezistenţi, se descompun însă la temperaturi mai joase decît sulfaţii alcalino-pămîntoşi.

Astfel, după cum am văzut pînă acum, sulfaţii se pot obţine prin mai multe metode şi anume:

1. prin acţiunea acidului sulfuric asupra unui metal;
2. prin acţiunea acidului sulfuric asupra sărurilor acizilor mai slabi sau mai volatili, cum este cazul sulfatului de sodiu obţinut din H_2SO_4 şi NaCl;
3. prin neutralizarea acidului sulfuric cu o bază;
4. sulfaţii greu solubili se obţin prin acţiunea acidului sulfuric în soluţie apoasă asupra sărurilor solubile ale metalului respectiv, cum este cazul obţinerii sulfatului de bariu din acid sulfuric şi clorură de bariu;
5. prin oxidare lentă, la aer, a sulfiţilor şi chiar a sulfurilor;
6. bisulfaţii se obţin în general prin acţiunea acidului sulfuric concentrat asupra sulfaţilor.

ACIDUL PIROSULFURIC.

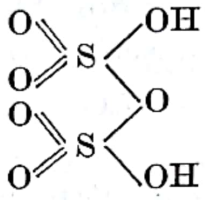
Acidul sulfuric are proprietatea de a dizolva cantităţi mari de trioxid de sulf, formînd un amestec ce se numeşte acid sulfuric fumegător (fumans) sau oleum. De obicei, în comerţ sînt trei feluri de acid sulfuric fumans :

acid sulfuric fumans cu	20 % SO_3	liber, avînd densitatea		1,890
„ „ „ „	60 % SO_3	„ „	„	1,974
„ „ „ „	70 % SO_3	„ „	„	1,956

Acidul sulfuric fumans are tendinţa de a pierde, mai ales prin încălzire, excesul de trioxid de sulf, pentru a da un produs ce conţine 98,2 % H_2SO_4, adică un acid de constituţie ($H_2SO_4 \cdot H_2O$).

Amestecul de acid sulfuric şi trioxid de sulf în proporţie de o moleculă H_2SO_4 la o moleculă de SO_3 are constituţia unei combinaţii numite acid pirosulfuric $H_2S_2O_7$.

Formula desfăcută a acidului pirosulfuric este :



O astfel de combinaţie există numai în stare solidă, cristalină. În stare lichidă sau în soluţie nu există un ion pirosulfuric $S_2O_7^{--}$. Prin încălzirea sulfaţilor acizi se pot obţine săruri ale acidului pirosulfuric, numite pirosulfaţi :

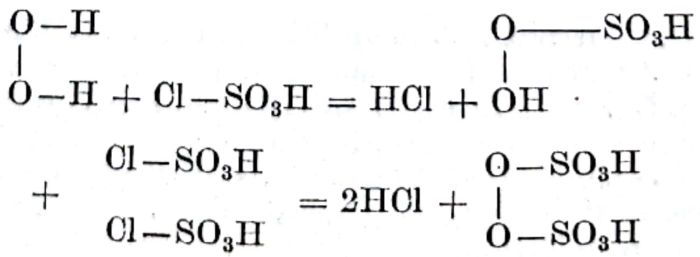
$$2NaHSO_4 = Na_2S_2O_7 + H_2O$$

Prin dizolvare în apă, aceşti pirosulfaţi se hidrolizează, regenerînd sulfaţii corespunzători, tot astfel cum pirosulfiţii dau naştere la bisulfiţi. Fenomenul este reversibil. Prin încălzire puternică, pirosulfaţii trec în sulfaţi neutri şi anhidridă sulfurică, conform reacţiei :

$$K_2S_2O_7 = K_2SO_4 + SO_3$$

ACIZII PERSULFURICI

Prin acţiunea acidului clorosulfonic asupra apei oxigenate iau naştere, după condiţiile de lucru, doi acizi şi anume : acidul monopersulfuric H_2SO_5, denumit şi acidul lui Caro şi acidul dipersulfuric $H_2S_2O_8$:



Acidul dipersulfuric se obține în industrie prin electroliza unei soluții concentrate de acid sulfuric (50%). În aceste condiții, cationul H^+ își neutralizează sarcina electrică, captînd un electron de pe catod și se dezvoltă în stare gazoasă, ca H_2. Anionii SO_4H^-, orientați către anod, cedează acestuia un electron și trec în stare de radical liber, nestabil, care prin dimerizare dă naștere acidului dipersulfuric:

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$$

$$H^+ + e^- \longrightarrow H \longrightarrow H_2$$

$$HSO_4^- - e^- \longrightarrow HSO_4 \longrightarrow (HSO_4)_2$$

În mod asemănător, bisulfatul de potasiu sau de amoniu dă prin electroliză în soluție concentrată persulfații corespunzători de potasiu $K_2S_2O_8$ sau de amoniu $(NH_4)_2S_2O_8$.

Cu ajutorul acestor persulfați se obține pe cale industrială acidul lui Caro și apa oxigenată. În acest scop se tratează persulfatul cu acid sulfuric, în soluție apoasă. După cum soluția sulfurică este mai concentrată sau mai diluată, ia naștere la temperatura de 80—100°, în urma desalificării și a hidrolizei, fie acidul lui Caro, fie apa oxigenată, după un mecanism de reacție ce poate fi schițat în felul următor:

$$\begin{matrix} O-SO_3K \\ | \\ O-SO_3K \end{matrix} + 2H_2SO_4 = 2KHSO_4 + \begin{matrix} O-SO_3H \\ | \\ O-SO_3H \end{matrix}$$

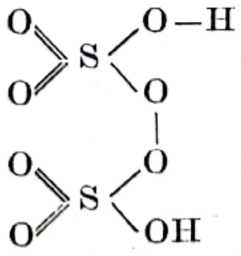
$$\begin{matrix} O-SO_3H \\ | \\ O-SO_3H \end{matrix} + HOH \overset{\text{hidroliză}}{\rightleftharpoons} \begin{matrix} O-H \\ | \\ O-SO_3H \end{matrix} + H_2SO_4$$

acidul lui Caro

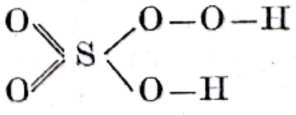
$$\begin{matrix} O-H \\ | \\ O-SO_3H \end{matrix} + HOH \overset{\text{hidroliză}}{\rightleftharpoons} \begin{matrix} O-H \\ | \\ O-H \end{matrix} + H_2SO_4$$

Echilibrul chimic de mai sus se deplasează continuu la dreapta, în măsura în care apa oxigenată formată este eliminată prin distilare.

Formulele desfăcute ale acestor doi acizi sînt:



Acid dispersulfuric



Acid monopersulfuric

Acidul monopersulfuric dă naştere la săruri în care un singur hidogen se poate înlocui cu metale. Aceasta ne dovedeşte că gruparea — O — OH nu se comportă ca un radical acid, hidogenul acestui radical neputîndu-se înlocui cu metale.

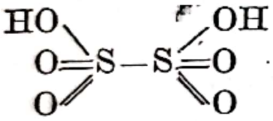
Acidul monopersulfuric se mai numeşte şi acid peroxisulfuric, iar acidul dipersulfuric, acid peroxidisulfuric.

Acidul dipersulfuric este o substanţă incoloră cristalizată higroscopică ; se topeşte la 65°, cu descompunere. Este mai stabil decît acidul monopersulfuric, oxidează fierul feros în fier feric şi iodurile în mediul acid. Fersulfaţii — cu deosebire cel de potasiu — sînt întrebuinţaţi ca substanţe oxidante, la înălbit şi la fabricarea săpunurilor.

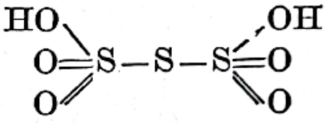
Acidul monopersulfuric este un oxidant mai puternic decît acidul dipersulfuric. Aceşti acizi sînt derivaţi ai apei oxigenate (peroxidului de hidrogen), adică au între doi atomi de oxigen o legătură covalentă, formînd deci „lanţuri" caracteristice peroxizilor.

ACIZII POLITIONICI

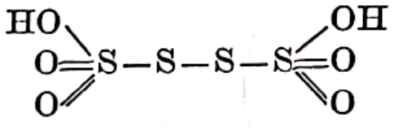
Acizii politionici sînt acizi care corespund formulei generale $H_2S_xO_6$, în care x are valori cuprinse între 2 şi 6. Un amestec de acizi politionici şi mai ales de acid tetrationic şi acid pentationic se obţine la introducerea hidrogenului sulfurat într-o soluţie de acid sulfuros şi poartă numele de lichidul lui Wackenroder. Formulele de constituţie ale acestor acizi sînt :



Acid ditionic



Acid tritionic



Acid tetrationic

etc.

Sărurile acidului tetrationic — tetrationaţii — se obţin prin tratarea tiosulfatului de sodiu cu iod :

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

Aceasta are loc la determinările cantitative ale substanţelor pe cale iodometrică. Acizii politionici au formule de constituţie simetrice.

ACIDUL TIOSULFURIC ŞI SĂRURILE LUI

Astfel, după cum am văzut, acidul sulfuros şi sulfiţii au proprietăţi reducătoare. Ei sînt uşor oxidaţi, fixînd oxigen şi transformîndu-se în sulfaţi. În mod analog oxigenului se comportă şi sulful. Prin încălzire la fierbere în soluţie apoasă cu sulf, sulfiţii metalelor alcaline şi alcalinopămîntoase sînt oxidaţi şi transformaţi în tiosulfaţi :

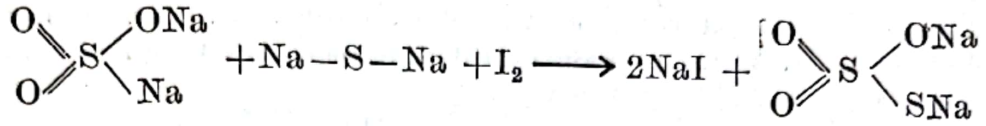
$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$$

Sulfitul de sodiu este astfel transformat în tiosulfat de sodiu, numit greşit hiposulfit de sodiu, întrucît el nu este sarea acidului hiposulfuros H_2SO_2.

Tiosulfatul de sodiu se mai obține și industrial prin oxidarea disulfurii de sodiu în aer sau cu ajutorul diferiților oxidanți mai puțin energici :

$$Na_2S_2 + 3O = Na_2S_2O_3$$

Se mai pot obține și tiosulfați alcalini, prin tratarea cu iod a unui amestec echimolecular de sulfit și de sulfură de sodiu :



Această ultimă reacție de formare a tiosulfaților alcalini ne arată mai bine structura moleculară a acestor substanțe. Deci, acidul tiosulfuric ca și tiosulfații sînt substanțe ce corespund formulei structurale a acidului sulfuric, sau a sulfaților, în care un oxigen a fost înlocuit cu un sulf. Deci în acidul tiosulfuric și în sărurile sale se află doi atomi de sulf, unul avînd valența 6, iar celălalt valența 2, formula structurală nefiind simetrică ca în cazul acizilor politionici și anume :

$$HO_3S—SH$$

Acidul tiosulfuric ia naștere din tiosulfați, prin tratarea acestora cu acizi și el este un acid puțin stabil, descompunîndu-se în bioxid de sulf, apă și sulf, conform reacției :

$$H_2S_2O_3 = S + H_2SO_3 = S + H_2O + SO_2$$

Tiosulfații, cu deosebire tiosulfatul de sodiu $Na_2S_2O_6.5H_2O$ formează săruri destul de stabile.

Oxidanți ca clorul, acidul azotic, permanganatul de potasiu transformă tiosulfații în sulfați :

$$Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O = 8HCl + 2NaHSO_4$$

În acest caz, atomul de sulf bivalent din tiosulfat este oxidat și trecut în sulf hexavalent, sub formă de ion sulfat.

Această proprietate face ca tiosulfații să fie utilizați în industria textilă la îndepărtarea excesului de clor de pe fibra ce a fost înălbită cu clor, precum și ca substanță anticlor în măștile cu gaze.

Iodul are o acțiune oxidantă mai redusă decît clorul și se comportă diferit de acesta, dînd naștere tetrationatului de sodiu conform reacției :

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 = 2NaI + Na_2S_4O_6$$

Această proprietate a iodului face ca tiosulfații să fie folosiți în chimia analitică, la determinările iodometrice.

De asemenea, tiosulfații reacționează cu halogenurile de argint, insolubile, trecîndu-le în substanțe ușor solubile :

$$AgBr + 2Na_2S_2O_3 = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaBr$$

Această proprietate face ca tiosulfatul de sodiu să fie utilizat ca fixator în fotografie, cu scopul îndepărtării de pe placa fotografică a bromurii de argint ce nu a suferit o transformare fotochimică în cursul procesului de fotografiere.

Scanned with OKEN Scanner

CICLUL SULFULUI ÎN NATURĂ

Sulful apare în natură fie sub formă elementară ca sulf nativ, fie sub formă de combinaţii, mai ales ca sulfuri sau sulfaţi şi în cantitate mai mică ca hidrogen sulfurat, bioxid de sulf şi chiar acid sulfuric.

Hidrogenul sulfurat şi bioxidul de sulf apar în gazele vulcanice. Sulful formează zăcăminte enorme, aflîndu-se în pămînt într-un strat gros de circa 3 000 km în adîncime, aşezat între stratul superficial de silicaţi de la suprafaţa pămîntului şi miezul lui.

Sub formă de sulfaţi apar în natură mari cantităţi de sulf în apa mărilor şi în zăcămintele saline, obţinute altădată prin evaporarea acestora.

Sub formă de combinaţii organice, sulful apare de asemenea în natură în corpul animalelor şi vegetalelor.

Zăcămintele enorme ale sulfurilor metalice au luat naştere în epoca geologică îndepărtată, cînd s-a format scoarţa pămîntului şi anume în condiţiile de temperatură foarte ridicate, cînd atmosfera avea un conţinut bogat în gaze reducătoare — cum ar fi hidrogen, oxid de carbon — şi metale în stare de vapori. Aceste condiţii au favorizat combinarea directă a sulfului cu metalele.

Ulterior, cînd pe suprafaţa planetei a apărut apa în stare lichidă, sulfurile aflate la suprafaţa pămîntului au suferit transformări chimice sub acţiunea apei şi a bioxidului de carbon. Aceste transformări au dus la formarea hidrogenului sulfurat, conform reacţiei :

$$CaS + H_2O + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2S$$

La rîndul său, hidrogenul sulfurat astfel format, cu o stabilitate mică — fiind mai ales uşor oxidabil — se oxidează, punînd în libertate sulful, conform următoarei reacţii chimice :

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S + 126 \quad \text{Kcal/mol.}$$

Fenomenul acesta de oxidare, ce are loc în aerul atmosferic se petrece mai ales sub acţiunea unor specii de bacterii — a sulfobacteriilor — care, provocînd această reacţie chimică exotermă, îşi procură energia calorică necesară funcţiunilor sale vitale. Fenomenul de mai sus este deci un fenomen biochimic, care are loc ca un rezultat al activităţii organismelor vii. El este un fenomen respirator.

Sulful, format în fenomenul biochimic văzut mai sus, este luat de sulfobacaterii şi de unele alge ; şi acumulat într-o proporţie ce poate atinge pînă la 25 % din greutatea totală (M. Vinogradoski, 1887).

Rolul sulfobacteriilor este cu deosebire important, deoarece ele au aptitudinea de a descompune rapid hidrogenul sulfurat, care constituie o substanţă toxică pentru viaţa plantelor şi animalelor.

În gazele vulcanice, hidrogenul sulfurat este de asemenea convertit în sulf elementar, în urma unui fenomen chimic, deosebit însă de cel precedent. În acest caz, transformarea lui în sulf elementar este datorită bioxidului de sulf cu care reacţionează, conform reacţiei :

$$2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S$$

Scanned with OKEN Scanner

Sulful pus în libertate prin una din căile văzute suferă diferite transformări, după cum se găseşte sau nu în prezenţa unei cantităţi mai mari de oxigen. Cînd de exemplu cantităţile de H_2S care se dezvoltă la suprafaţa pămîntului sînt masive şi de lungă durată, se formează zăcăminte de sulf. Cînd însă aceste cantităţi sînt mici, şi se găsesc într-o mare concentraţie de oxigen, ele sînt oxidate mai departe pînă la acid sulfuric :

$$S + 3O_2 + 2H_2O = 2H_2SO_4$$

În acelaşi fel este oxidat şi sulful obţinut prin acţiunea sulfobacteriilor, dacă el se găseşte într-un mediu lipsit de hidrogen sulfurat, adică într-un mediu nereducător.

Acidul sulfuric format în reacţia oxidativă de mai sus nu rămîne în stare liberă în natură decît în cantităţi mici şi foarte rar. Aceasta deoarece îndată ce s-a format, el reacţioncază cu diferitele substanţe pe care le întîlneşte fie în sol, fie în diferitele ape — cum sînt mai ales cele carbonatate — şi le transformă în sulfaţi, conform reacţiei :

$$H_2SO_4 + CaCO_3 = CaSO_4 + H_2O + CO_2$$

Cea mai mare parte a sulfaţilor astfel formaţi este dusă de apele curgătoare în mări şi oceane. Prin evaporarea ulterioară a mărilor s-au format zăcăminte de sulfaţi, alături de alte săruri, mai ales de clorură de sodiu. Aşa s-au format, de exemplu, zăcămintele de gips $CaSO_4 . 2H_2O$.

Dar în natură nu se petrec numai fenomene de oxidare a sulfului, respectiv a hidrogenului sulfurat, pînă la acid sulfuric, ci şi fenomene inverse de reducere. Într-adevăr, straturile sedimentare ale sulfaţilor, formate prin evaporarea mărilor — cum am văzut mai sus — în urma unor acţiuni tectonice, pătrund parţial în adîncime. Aici, sub influenţa temperaturilor ridicate, sînt reduse sub acţiunea substanţelor organice — cum ar fi de exemplu metanul — dînd naştere la sulfuri metalice :

$$CaSO_4 + CH_4 = CaS + 2H_2O + CO_2$$

Ulterior, sulfurile metalice sînt descompuse sub acţiunea acidului carbonic, liberînd hidrogenul sulfurat, astfel cum am văzut mai sus. Acesta apare apoi la suprafaţa pămîntului, fie sub formă de dezvoltări gazoase, fie în prealabil dizolvat în apele subterane, formînd izvoare sulfuroase, care sînt folosite pentru tratamentul reumatismului, al bolilor de piele etc.

Astfel de fenomene de reducere a sulfaţilor, cu formare de hidrogen sulfurat, se petrec şi sub acţiunea unor microorganisme, care au proprietatea de a reduce sulfaţii, cînd aceştia se găsesc dizolvaţi în apă şi în prezenţa materiilor organice. Un atare fenomen este caracteristic Mării Negre, de pe fundul căreia se ridică în mod permanent mari cantităţi de hidrogen sulfurat. Acest gaz nu străbate pînă la suprafaţă, deoarece la o adîncime de 180 m întîlneşte oxigenul atmosferic, care, în prezenţa sulfobacteriilor ce trăiesc la acest nivel, oxidează hidrogenul sulfurat.

Vieţuitoarele care trăiesc în mod normal într-un mediu aerob, cum sînt plantele microscopice de la suprafaţa mării — care formează planctonul — mor cînd ajung în regiunea cu hidrogen sulfurat. Corpul lor

Scanned with OKEN Scanner

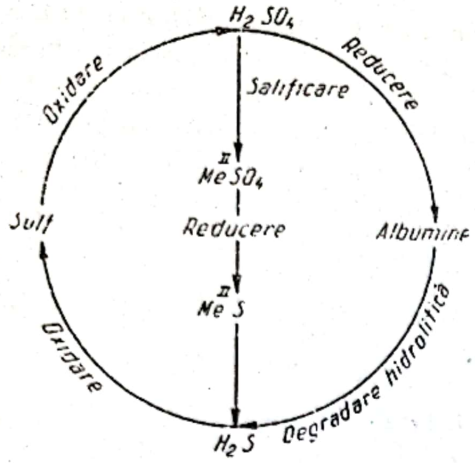


Fig. 30 — Ciclul sulfului în natură

suferă în decursul timpului transformări biochimice sub acțiunea unor bacterii anaerobe și dau naștere la bitumuri.

Sulfații mai suferă și alte fenomene de reducere. Astfel, sulfații care se găsesc în solul pe care trăiesc plantele suferă un proces de absorbție vegetală alături de celelalte elemente minerale, care contribuie la nutriția plan telor. În interiorul țesutului vegetal, sulfații astfel absorbiți sînt reduși și produsele lor de reducere sînt ulterior fixate — în urma unor complicate transformări chimice —sub formă de materii proteice ce conțin sulf. Aceste materii proteice, astfel formate în interiorul țesutului vegetal, trec sub formă de alimente în corpul animalelor. Prin moartea plantelor și animalelor, materia organică proteică suferă procese de descompunere chimică putredă, în care caz sulful proteic este apoi liberat de hidrogen sulfurat, reintrînd din nou în ciclul transformărilor chimice.

Întregul ciclu pe care îl are sulful în natură poate fi reprezentat ca în figura 30.

În natură întîlnim deci fenomene concomitente de oxidare și de reducere a sulfului. Fenomenele de reducere nu compensează însă pe deplin pe cele de oxidare, care sînt mai puternice, deoarece contactul cu aerul și cu apa oferă condiții mai intense de oxidare a sulfului. Din această cauză echilibrul:

$$\text{reducere} \rightleftharpoons \text{oxidare}$$

nu păstrează o valoare constantă, ci are o tendință de deplasare progresivă către dreapta. Acest dezechilibru dintre cele două procese naturale antagoniste este mărit și prin activitatea conștientă a omului, care transformă mereu sulfurile din natură în sulfați.

Transformarea sulfului în natură nu se prezintă deci ca un fenomen ciclic simplu, ci ca unul progresiv, care se dezvoltă ireversibil într-o singură direcție, în sensul trecerii treptate a sulfului de la o formă inferioară de combinare, din forma de sulfuri stabile în condițiile inițiale geologice, la o formă superioară de combinare, la forma de sulfați stabili în condițiile actuale.

SELENIUL ȘI COMPUȘII LUI

Seleniul, descoperit de Berzelius încă din anul 1817, este unu din elementele cele mai rare din natură. El se găsește și liber, dar de obicei în multe sulfuri, cum sînt pirita, calcopirita, blenda etc. și apare extrem de rar sub formă de minereuri pure, mai ales ca seleniură dublă de plumb și cupru, sau ca seleniură de cadmiu, de plumb sau de argint.

Scanned with OKEN Scanner

Preparare. Seleniul se prepară prăjind sulfurile metalice selenifere, de la care se obţin bioxidul de sulf şi bioxidul de seleniu, care în prezenţa apei dau naştere la acid sulfuros şi selenios; aceştia reacţionează ulterior dînd seleniu elementar conform ecuaţiei:

$$H_2SeO_3 + 2H_2SO_3 = Se + 2H_2SO_4 + H_2O$$

Proprietăţi fizice şi chimice. Seleniul prezintă mai multe modificări alotropice: seleniul roşu, seleniul amorf, seleniul sticlos şi seleniul cenuşiu sau seleniul metalic. În stare de vapori, molecula de seleniu este biatomică Se_2, vaporii fiind de culoare galbenă-verzuie. Molecula seleniului la temperatura camerei este Se_8, la fel ca şi a sulfului. Peste 220°, toate formele alotropice ale seleniului au culoarea roşie-brună. Seleniul, cu deosebire seleniul metalic, prezintă o conductibilitate electrică destul de pronunţată în prezenţa luminii; la întuneric, această conductibilitate scade considerabil — de circa 1 000 de ori — ea fiind abia perceptibilă. Explicaţia este următoarea: sub acţiunea radiaţiilor ultraviolete metalele emit electroni; în cazul seleniului, această acţiune a radiaţiilor ultraviolete are drept rezultat o uşoară desprindere a electronilor de atomi, care determină conductibilitatea electrică; energia electronilor nu este însă suficientă pentru a le permite să părăsească suprafaţa atomului. În acest caz este vorba de un fenomen fotoelectric, care face ca seleniul să fie folosit pentru obţinerea celulelor fotoelectrice. Seleniul, ca şi sulful, formează combinaţii cu hidrogenul, cu elementele electropozitive, cu oxigenul şi halogenii.

Din punct de vedere chimic, seleniul are comportări asemănătoare cu ale sulfului; el are însă un caracter electronegativ ceva mai redus decît al sulfului, din care cauză combinaţiile sale cu hidrogenul şi cu elementele electropozitive se formează ceva mai greu ca ale sulfului şi sînt ceva mai puţin stabile decît acestea din urmă. Într-adevăr, în timp ce hidrogenul sulfurat este un compus exoterm, hidrogenul seleniat este endoterm, avînd drept căldură de formare 18 calorii. Din această cauză, însuşirile reducătoare ale hidrogenului seleniat sînt mai accentuate decît ale hidrogenului sulfurat. Dimpotrivă, combinaţiile oxigenate ale seleniului, deşi mai puţin stabile ca ale sulfului, manifestă un caracter bazic mai pronunţat decît combinaţiile oxigenate ale sulfului.

Seleniul este insolubil în apă. Numai în stare amorfă reacţionează la cald cu apa, conform reacţiei:

$$Se + 2H_2O = SeO_2 + 2H_2$$

Cînd seleniul se află sub formă de pulbere, el reacţionează la rece cu acidul sulfuric concentrat, în care caz joacă rolul de metal, dînd sulfitul de selen:

$$Se + H_2SO_4 = SeSO_3 + H_2O$$

Compuşii mai importanţi ai seleniului sînt următorii.

Hidrogenul seleniat, denumit şi acidul selenhidric H_2Se. Este o substanţă gazoasă, cu miros urît, mult mai toxică decît hidrogenul sulfurat, care se formează prin trecerea unui curent de hidrogen peste seleniu, la temperaturi peste 300°:

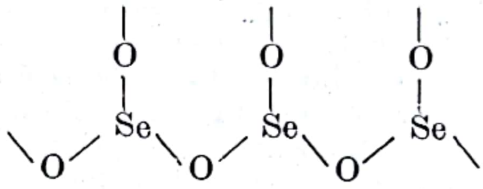
$$H_2 + Se \rightleftharpoons H_2Se$$

Scanned with OKEN Scanner

În soluție, hidrogenul seleniat este un acid mai puternic decît hidrogenul sulfurat, dînd naștere la seleniuri. Se oxidează ușor în aer și are proprietăți reducătoare la fel ca și hidrogenul sulfurat. Se cunosc și poliselenuri Na_2Se_x.

Cu halogenii formează combinații analoge cu ale sulfului.

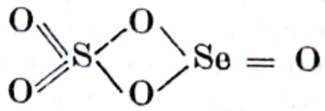
Bioxidul de seleniu SeO_2 este o substanță solidă, care ia naștere prin încălzirea seleniului în aer. Prin încălzire, bioxidul de seleniu sublimă. Vaporii sînt galbeni și au molecula simplă nepolimerizată. Substanța solidă cristalină are molecula polimerizată $(SeO_2)_n$, formînd un edificiu macromolecular în formă de lanțuri:



Ca și bioxidul de sulf, bioxidul de seleniu are caracterul unei anhidride de acid, care prin dizolvare în apă formează acidul selenios, H_2SeO_3, mai puțin puternic decît acidul sulfuros. Acidul selenios prezintă chiar un caracter foarte slab bazic, fiind capabil să dea naștere cu acidul percloric unui perclorat bazic, conform reacției:

$$H_2SeO_3 + HClO_4 = SeClO_4(OH)_3$$

În mod analog se poate obține și un sulfat bazic de seleniu, încălzind într-un tub închis anhidridă sulfurică cu bioxid de seleniu:

$SO_3 + SeO_2 = SeOSO_4$ cu formula desfăcută 

Prin neutralizarea cu hidroxizi alcalini a acidului selenios se obțin săruri, numite seleniți (neutri sau acizi):

$$H_2SeO_3 + 2NaOH = 2H_2O + Na_2SeO_3$$

Acidul selenic H_2SeO_4 se obține prin oxidarea acidului selenios cu oxidanți puternici, cum ar fi de exemplu cu clor, acid cloric sau permanganat de potasiu. Acidul selenic este o substanță cristalină, care se topește la 58°. Este un acid puternic, asemănător acidului sulfuric, care carbonizează substanțele organice, sărurile lui denumindu-se seleniați (acizi sau neutri). Acidul selenic are proprietăți oxidante și este foarte avid de apă; în concentrație de 96 % se prezintă ca un lichid uleios, asemănător acidului sulfuric. La fel cu sulfatul de plumb sau de bariu, seleniatul de bariu sau de plumb este insolubil în apă. Nu se poate obține SeO_3 într-un mod analog obținerii SO_3. Anhidrida selenică s-ar putea obține, după A. Metzner, din acidul selenic, tratat cu pentaoxid de fosfor.

După cum am văzut, pentru compușii tetravalenți ai sulfului însușirile reducătoare sînt mult mai puternice decît cele oxidante; pentru compușii seleniului, lucrurile se petrec invers. Din această cauză, acidul sele-

nios se reduce foarte uşor, pierzînd oxigenul său şi trecînd în seleniu elementar. Această comportare face ca oxidarea acidului selenios la acid selenic, adică trecerea seleniului tetravalent la forma superioară, hexavalentă, să aibă loc destul de greu, numai sub acţiunea unor oxidanţi..

De asemenea, acidul selenic poate fi redus de acidul clorhidric, obţinîndu-se acidul selenios :

$$H_2SeO_4 + 2HCl = H_2SeO_3 + H_2O + Cl_2$$

reacţiune ce nu are loc în cazul acidului sulfuric.

Ştim că acidul sulfuric nu este redus de acidul clorhidric, ci numai de acidul bromhidric sau acidul iodhidric. De asemenea, la cald, seleniaţii se descompun mult mai uşor decît sulfaţii, cedînd oxigen.

El este utilizat la fabricarea redresorilor de curent alternativ, în industria sticlei (la îndepărtarea culorii verzi produse de oxidul feric), la vulcanizarea cauciucului, în fotografie şi mai ales la fabricarea celulelor fotoelectrice, în diferite aparate optice : fotometre, cinematograful sonor, semnalizatoare luminoase, ca şi în televiziune.

Proprietăţi fiziologice. Toţi compuşii seleniului sînt toxici. În solurile bogate în compuşi de-ai seleniului, el poate înlocui sulful din structura substanţelor albuminoide vegetale, provocînd tulburări atît în organismul plantelor, cît şi în cel al animalelor, care se hrănesc cu plantele cultivate pe aceste soluri. Acţiunea toxică se manifestă la animale prin căderea părului şi înmuierea copitelor, otrăvirile cu sleniu fiind asemănătoare otrăvirilor cu arsen.

TELURUL ŞI COMPUŞII LUI

Telurul a fost descoperit de M. H. Klaproth în anul 1798 : el apare şi mai rar în natură decît seleniul. În Europa, se găseşte numai în minereurile de aur din bazinul Transilvaniei, sub formă de combinaţii cu aurul şi argintul, adică sub formă de telururi, cum sînt hessita Ag_2Te şi silvanita $AuAgTe_4$.

Telurul se prezintă într-o singură formă, cea metalică, formînd cristale hexagonale, izomorfe, cu seleniul cenuşiu. În stare de vapori, telurul are molecula biatomică Te_2.

Telurul formează combinaţii şi cu hidrogenul şi cu oxigenul ; astfel, el dă naştere la H_2Te, TeO_2, TeO_3, teluriţilor, acidului teluric şi sărurilor sale — telurаţi.

Hidrogenul telurat H_2Te este o combinaţie mai endotermă decît hidrogenul seleniat ; în soluţie el este un acid mai puternic decît hidrogenul seleniat.

Bioxidul de telur TeO_2 se formează mai greu prin arderea telurului în aer şi mai uşor prin oxidarea acestuia cu acid azotic. Soluţia apoasă a bioxidului de telur nu mai indică o aciditate faţă de turnesol. Bioxidul de telur reacţionează cu hidroxizii alcalini, formînd săruri numite teluriţi, ale căror soluţii manifestă o puternică hidroliză. Bioxidul de telur reacţionează şi cu acizii puternici concentraţi, pentru a da naştere la săruri ale telurului tetravalent :

$$TeO_2 + 4HI = TeI_4 + 2H_2O$$

Această ultimă comportare arată caracterul amfoter al bioxidului de telur.

Acidul teluric H_2TeO_4 este un oxidant ce se obține ușor prin acțiunea oxidantă a acidului cloric asupra telurului.

Acidul teluric este o substanță solidă, albă, avînd constituția unui ortoacid H_6TeO_6, adică $H_2TeO_4 . 2H_2O$[1]. El manifestă în soluție un caracter acid foarte slab, deosebit de al acidului selenic și mai ales de al acidului sulfuric. Caracterul său acid este atît de slab, încît nu se poate titra cu hidroxizii alcalini.

Sărurile acidului teluric se numesc telurați și se obțin prin oxidarea teluriților cu azotat de potasiu. Sărurile alcaline apar cu apă de cristalizare, ca de exemplu $K_2TeO_4 \cdot 5H_2O$ și $Na_2TeO_4 \cdot 2H_2O$; în realitate aceste substanțe au probabil constituția unor ortotelurați $K_2H_4TeO_6 \cdot 3H_2O$ și $Na_2H_4TeO_6$.

Ansamblul acestor comportări chimice, pe care le manifestă telurul, ne arată în mod evident că în grupa sulf, selen, telur, caracterul electronegativ al elementelor scade o dată cu creșterea greutății atomice și în compensație caracterul electropozitiv crește o dată cu creșterea greutății atomice.

Telurul este întrebuințat la accelerarea arderii benzinei în motoarele cu explozie, în care caz se adaugă telur în benzină, în industria cablurilor de plumb pentru mărirea rezistenței și elasticității acestora, precum și la vulcanizarea cauciucului.

POLONIUL Po

În grupa a VI-a a sistemului periodic, poloniul — care este elemetul cel mai greu — constituie unul din elementele cu proprietăți radioactive și va fi studiat la un loc cu toate elementele radioactive.

Proprietățile fizice și chimice ale acestui element sînt pînă în prezent insuficient studiate. Se știe că se topește pe la 1 800° și că formează o combinație gazoasă cu hidrogenul H_2Po. Prin proprietățile sale, hidrura de poloniu se aseamănă cu hidrura de bismut; în ultimul timp s-a putut obține și combinația Na_2Po de N. G. Hlopin și A. G. Samarteva.

Se întrebuințează la fabricarea unor aliaje, cărora le dă o rezistență mai mare la temperaturi joase.

CARACTEREIE CHIMICE GENERALE ALE ELEMENTELOR ȘI COMPUȘILOR DIN GRUPA OXIGENULUI

Cu excepția poloniului, caracterul dominant electrochimic al elementelor din grupa oxigenului este cel electronegativ. Acest caracter însă scade în mod progresiv, o dată cu creșterea greutății atomice, respectiv

[1] Ca și acidul periodic, hidrogenul apei, intrînd în alcătuirea moleculei hidratate, poate fi înlocuit în total sau în parte. Astfel se cunosc săruri ca Ag_6TeO_6, (teluratul de argint) care corespunde acidului ortoteluric

cu volumul atomic al elementelor ; oxigenul este deci cel mai electronegativ. iar poloniul cel mai puțin electronegativ. Oxigenul are caracterul metaloidic foarte puternic, pe cînd telurul are acest caracter foarte slab, iar poloniul manifestă numai caractere metalice.

La temperatura ordinară, molecula oxigenului este biatomică ; pentru sulf, seleniu și telur ea este biatomică numai în stare de vapori.

După cum ne arată căldurile de disociere a moleculelor (exprimate în kcal/mol), stabilitatea moleculei biatomice scade cu cît crește greutatea atomică și volumul atomic al elementelor în grupă :

O_2	S_2	Se_2	Te_2
117	103	84	44

Elementele acestei grupe formează combinații bivalente cu elementele mai electropozitive decît ele. Un atom al fiecărui element din această familie se unește cu doi atomi de hidrogen, pentru a forma un compus al cărui volum în stare gazoasă este egal cu acela al hidrogenului ce-l conține, de exemplu apa, hidrogenul sulfurat etc.

Stabilitatea compușilor hidrogenați și ușurința lor de formare scad o dată cu creșterea greutății atomice a elementelor, după cum rezultă din căldurile de formare a acestor combinații :

H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
68,3	5	—19	—34 kcal/mol.

Ușurința de ionizare a atomilor elementelor din această grupă prin captare de electroni este mai mică decît în cazul halogenilor.

În compușii hidrogenați ai elementelor din această grupă, ușurința de desprindere a hidrogenului sub formă de ion în soluții este redusă ; acești compuși hidrogenați, expulzînd greu un proton, cînd sînt în soluție formează acizi slabi. Aciditatea acestor compuși în soluție crește de la apă la hidrogenul telurat, adică cu cît volumul atomic al elementului este mai mare, cu atît legătura de susținere a ionilor de hidrogen este mai slabă.

Oxigenul ocupă un loc aparte, astfel încît analogiile cele mai pronunțate sînt între sulf, seleniu și telur.

Sulful, seleniul și telurul sînt solizi la temperatura ordinară și se combină direct cu toate elementele, în afară de azot, formînd compuși constituiți în mod analog și cu proprietăți asemănătoare. Astfel, hidrogenul sulfurat, hidrogenul seleniat și hidrogenul telurat sînt gaze cu un miros respingător și ușor disociabile la cald, ce se pot obține tratînd sulfura, seleniura și telurura respectivă cu acid clorhidric :

$$Na_2S + 2HCl = 2NaCl + H_2S$$

Hidrogenul sulfurat, cel seleniat și telurat sînt puțin solubili în apă, soluțiile lor precipită cu sărurile metalelor grele, dînd naștere la sul-

furi, seleniuri şi telururi metalice. Lăsate la aer, aceste soluţii se oxidează cu vremea, dînd apă şi un depozit de sulf, seleniu sau telur.

Arzînd în aer sau în oxigen, hidrogenul sulfurat, seleniat sau telurat se transformă în apă şi bioxid de sulf, de seleniu sau de telur. Aceşti bioxizi, care sînt cu toţii anhidride acide, se mai formează şi prin aprinderea în aer a sulfului, seleniului sau a telurului.

Între aceste elemente sînt însă şi o serie de deosebiri.

— Sub acţiunea acidului azotic, sulful trece în acid sulfuric, pe cînd seleniul şi telurul sînt oxidaţi numai pînă la acid selenios şi acid teluros.

— Acidul sulfuros şi selenios sînt acizi destul de puternici, pe cînd anhidrida teluroasă TeO_2 are proprietăţi acide atît de puţin marcate, încît se poate comporta chiar ca un bioxid metalic, formînd săruri cu acizii, ca de exemplu sulfat de telur şi azotat de telur.

— Trioxidul de sulf şi de seleniu se descompun prin căldură, pe cînd trioxidul de telur rezistă chiar la temperaturi ridicate.

Cu toate caracterele distincte pe care le prezintă oxigenul faţă de celelelate elemente din familia sa, el are totuşi şi unele asemănări, în special cu sulful :

— Sulful şi oxigenul se pot obţine în acelaşi fel, supunînd la acţiunea căldurii unele din combinaţiile lor metalice, ca bioxidul de mangan MnO_2, respectiv pirita FeS_2.

— Aproape toate elementele cu un caracter electropozitiv se combină direct cu oxigenul şi sulful. Combinaţiile sînt exoterme şi au loc adeseori cu incandescenţă ; acesta este de exemplu cazul arderii fierului în oxigen şi al cuprului în vapori de sulf.

— Între oxizi şi sulfuri se manifestă asemănări mari, ca :

a) insolubilitatea lor în apă, cu excepţia oxizilor şi sulfurilor alcaline şi alcalino-pămîntoase ;

b) modul de obţinere, prin combinarea directă a elementelor sau prin descompunerea unei sări metalice cu un oxid sau o sulfură solubilă.

— Apa şi hidrogenul sulfurat au o comportare analogă în multe reacţii ; astfel atît apa cît şi hidrogenul sulfurat sînt descompuşi de potasiul metalic cu dezvoltare de hidrogen şi formare de compuşi constituiţi în mod analog, hidroxidul, respectiv sulfhidratul de potasiu :

$$2K + 2H_2O = H_2 + 2KOH$$

$$2K + 2H_2S = H_2 + 2KSH$$

— De asemenea au o comportare analogă şi unii compuşi oxigenaţi şi sulfuraţi ai altor elemente ; astfel bioxidul de carbon, respectiv sulfura de carbon, se poate combina cu oxidul, respectiv sulfura de potasiu, spre a forma carbonatul, respectiv sulfocarbonatul de potasiu :

$$CO_2 + K_2O = K_2CO_3$$

$$CS_2 + K_2S = K_2CS_3$$

ELEMENTELE DIN GRUPA a V-a PRINCIPALĂ A SISTEMULUI PERIODIC

Tabelul 45

Elementul	Simbolul	Nr. de ordine	Greutatea atomică	Punctul de		Valența
				topire	fierbere	
Azot (nitrogen)	N	7	14,008	−210°	−195,8°	III, V
Fosfor	P	15	30,98	44,1°	287,3°	III, V
Arsen	As	33	74,91	817°	633°	III, V
Antimoniu (stibiu)	Sb	51	121,76	630°	1 645°	III, V
Bismut	Bi	83	209,00	271°	1 560°	III, V

Considerații generale. În această grupă se află elementele : azot, fosfor, arsen, antimoniu și bismut.

Deoarece aceste elemente au pe stratul periferic cîte cinci electroni, ele manifestă tendința de a completa acest strat pînă la opt electroni. Această tendință trebuie să apară însă mai puțin accentuată decît la elementele corespunzătoare din grupa oxigenului și a halogenilor, cărora pînă la configurația octoelectronică le lipsesc doi sau un electron. În consecință trebuie să ne așteptăm, de exemplu, ca însușirile metaloidice ale fosforului să se manifeste mai slab ca la sulf și clor.

În schimb însă cedarea electronilor de către atomii elementelor din grupa a V-a trebuie să aibă loc mai ușor și în consecință stabilitatea compușilor oxigenați să fie mai mare în cazul acestor elemente, decît pentru elementele respective ale grupelor a VI-a și a VII-a.

AZOTUL N_2

Azotul are molecula biatomică la temperatura ordinară și prezintă doi izotopi, unul cu greutatea atomică 14, iar celălalt cu greutatea atomică 15.

Numele de azot derivă din limba elenă și înseamnă substanța care nu întreține viața.

Stare naturală. În stare liberă azotul este un component esențial al aerului atmosferic, constituind cam 4/5 din volumul și 3/4 din greutatea acestuia. Tot în stare liberă el se mai găsește dizolvat în apele de ploaie, în rîuri, în apele minerale, apoi apare printre gazele vulcanice și în gazele ce se dezvoltă în minele de cărbuni.

Azotul se găsește combinat în apele de ploaie — ca azotat și azotit de amoniu — în cărbunii de pămînt — în proporție de 1—4% și în cantități importante în zăcămintele naturale.

În regnurile animal și vegetal, azotul apare în protoplasma și în nucleul celulelor sub formă de combinații organice (substanțe proteice, alcaloizi, glicozizi, etc.). Este un element foarte important pentru

procesul vital, combinațiile sale găsindu-se în toate celulele plantelor și animalelor. În plante, el se află și sub formă de săruri minerale (cum este în sfecla de zahăr, ca azotat).

Prin moartea viețuitoarelor și degradarea materiilor organice, mai ales a plantelor, s-au format combinații minerale de ale azotului, cum sînt: salpetrul KNO_3, salpetrul de Chile $NaNO_3$, amoniacul NH_3, carbonatul de amoniu $(NH_4)_2CO_3$ etc.

Cantitatea totală de azot din lume este de 0,04% din masa totală a scoarței pămîntului.

Preparare. Prepararea azotului se face din aer, prin mai multe metode.

a) *Din aer prin absorbția oxigenului.* Absorbind oxigenul din aer cu substanțele ce se pot combina cu acest element, se obține un azot impurificat cu alte gaze ce se mai găsesc în atmosferă (îndeosebi cu gazele rare: argon, neon, kripton, xenon și heliu). Printr-o asemenea metodă, ce nu are astăzi decît un interes istoric, a fost izolat în anul 1772 azotul din atmosferă.

— Arzînd într-un volum limitat de aer (de exemplu, sub un clopot de sticlă pus într-un vas cu apă) o cantitate suficientă de fosfor, acesta se transformă în pentaoxid de fosfor, ce se dizolvă în întregime în apă, iar gazul rămas sub clopot este azot, care conține aproximativ 1% impurități:

$$\text{Aer} + P_4 = 2P_2O_5 + \text{azot}$$

— Oxigenul din aer se mai poate fixa trecînd aer peste cupru metalic înroșit, care se oxidează în oxid cupric:

$$\text{Aer} + Cu = CuO + \text{azot}$$

Cuprul se poate regenera trecînd peste oxidul de cupru, la temperatura de 500—600°, un curent de amoniac gazos:

$$3CuO + 2NH_3 = 3H_2O + 3Cu + N_2$$

Azotul obținut prin această ultimă reacție este chimic pur și lipsit de impuritățile azotului atmosferic. Prin acest procedeu se prepară azot în industrie. Prin alt procedeu industrial azotul poate fi scos din aerul atmosferic, trecînd aerul peste cărbune înroșit:

$$\text{Aer} + C = CO + CO_2 + N_2$$

Oxidul de carbon este reținut trecînd amestecul de gaze printr-o soluție de clorură cuproasă, iar bioxidul de carbon este reținut de o soluție de hidroxid de potasiu, astfel că gazul care rămîne este azot, impurificat cu gaze inerte.

b) *Din aer prin distilare fracționată.* Am văzut la studiul oxigenului că prin distilarea fracționată a aerului lichid, azotul, al cărui punct de fierbere este la −195,7°, distilează mai întîi, iar lichidul rămas este constituit în cea mai mare parte din oxigen. Azotul astfel obținut este însă impur.

c) *Azotul chimic pur* se poate obține în laborator, plecînd de la diferiți compuși ai azotului.

— Încălzind o soluție de azotit de amoniu la 40°, acesta se descompune în apă și azot, conform reacției:

$$NH_4NO_2 = 2H_2O + N_2$$

În practică se lucrează cu o soluție de clorură de amoniu și azotit de sodiu, în care echilibrul se stabilește la rece:

$$NH_4Cl + NaNO_2 \rightleftharpoons NH_4NO_2 + NaCl$$

La cald însă, descompunerea continuă a azotitului de amoniu, astfel format, face ca echilibrul să se deplaseze de la stînga la dreapta, pînă cînd reacția de descompunere este totală.

— Prin oxidarea amoniacului cu oxid de cupru, clorură de var, sau apă de brom se obține:

$$2NH_3 + 3CuO \xrightleftharpoons{600^\circ} 3H_2O + 3Cu + N_2$$

$$8NH_3 + 3Br_2 \xrightleftharpoons[\text{soluțiilor}]{\text{prin amestecarea}} 6NH_4Br + N_2$$

— Ureea se descompune cu acid azotos în apă, bioxid de carbon și azot. În practică, ureea se tratează cu o soluție de azotit de sodiu, în care se adaugă acid sulfuric, iar bioxidul de carbon format în reacția de descompunere se absoarbe într-o soluție de hidroxid de potasiu, care-l fixează sub formă de carbonat de potasiu:

$$2NaNO_2 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HNO_2$$

$$O{=}C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \\ \diagdown NH_2\end{matrix} + 2HNO_2 = 3H_2O + CO_2 + 2N_2$$

$$CO_2 + 2KOH = K_2CO_3 + H_2O$$

Proprietăți fizice. Azotul este un gaz incolor, inodor și insipid, ce se poate lichefia destul de greu; fierbe la $-195{,}7^\circ$ și se solidifică la $-210{,}5^\circ$. Solid sau lichid, azotul este tot incolor. În apă, el este mai puțin solubil decît oxigenul. Densitatea lui este diferită, după cum avem de-a face cu un azot obținut din atmosferă, prin îndepărtarea oxigenului, a bioxidului de carbon și a vaporilor de apă — în care caz mai este impurificat de gazele rare — sau cu un azot chimic pur, preparat din compuși ai azotului. În primul caz, densitatea azotului este de 0,972, iar în al doilea caz este ceva mai mare 0,967. Diferența de 0,005 dintre cele două densități ale azotului a dus la descoperirea gazelor inerte din atmosferă.

Greutatea moleculară, determinată din densitatea gazului, arată că molecula azotului este biatomică; în stare cristalină azotul este format din rețele de cîte opt atomi.

Solubilitatea azotului în apă este foarte mică, cam de același ordin de mărime cu solubilitatea hidrogenului.

Respirat în stare pură produce moartea, din cauza lipsei oxigenului, iar nu din cauză că ar fi toxic.

Proprietăți chimice. Azotul nu arde și nici nu întreține arderea. Este un element ce intră greu în reacție cu celelalte elemente și substanțe compuse. Mica sa reactivitate nu se datorește însă unei inerții a atomului de azot, ci pronunțatei afinități a acestuia față de celălalt atom din molecula

sa. Molecula de azot are din această cauză o mare stabilitate şi devine oarecum inertă, dînd aparenţa că atomul de azot ar fi inactiv. Probă că faptele se petrec astfel o dovedeşte marea căldură de formare a moleculei de azot din atomi, care are o valoare de circa 170 kcal/mol, căldură ce trebuie dată la desfacerea moleculei de azot în atomi, pentru ca aceştia să poată reacţiona cu alte elemente sau substanţe compuse.

Prin disocierea la temperatura arcului voltaic a moleculor de azot se obţine azotul atomic, care este un azot activ :

$$N_2 \rightleftarrows 2N - 170{,}2 \text{ kcal/mol}$$

Acest azot atomic are o energie mare de combinare cu elementele. El se uneşte la temperatura ordinară directă cu sulful, fosforul, arsenul, mercurul etc. şi cu multe alte metale. Se unesc foarte uşor însă şi cîte doi atomi de azot, pentru a da din nou molecula de azot, unire ce este însoţită de dezvoltare de căldură, care durează încă mult timp şi după combinarea atomilor între ei.

În condiţii energice de temperatură, molecula de azot este însă disociată în atomi, care se pot combina apoi uşor cu unele elemente sau cu diferite substanţe compuse, astfel :

— azotul se poate combina direct cu hidrogenul la o temperatură şi presiune ridicată, spre a da naştere amoniacului :

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$$

— azotul se poate combina direct cu oxigenul, la temperaturi foarte ridicate, spre a da naştere monoxidului de azot :

$$N_2 + O_2 = 2NO$$

— azotul se poate combina cu siliciul la temperaturi ridicate, dînd azotura de siliciu :

$$4N_2 + 6Si = 2Si_3N_4$$

— azotul se poate combina cu magneziul la o temperatură nu prea ridicată, spre a da naştere azoturii de magneziu :

$$N_2 + 3Mg = Mg_3N_2$$

— azotul poate reacţiona cu carbura de calciu (carbidul) la o temperatură de circa 1 000°, dînd naştere cianamidei de calciu :

$$N_2 + CaC_2 = CaCN_2 + C$$

— trecînd azot peste cărbune înroşit se obţine dicianogenul $(CN)_2$; această reacţie are loc trecînd un curent electric printre doi electrozi de cărbune, într-o atmosferă de azot :

$$N_2 + 2C = (CN)_2$$

Azoturile metalelor alcaline se formează la temperaturi joase. Azotura de litiu Li_3N se formează chiar la o temperatură ordinară. Azoturile metalelor alcalino-pămîntoase se formează la temperaturi cuprinse între

100 şi 500°. Azoturile de aluminiu AlN, de siliciu şi de bor se formează însă la temperaturi foarte ridicate.

Azoturile alcaline, alcalino-pămîntoase şi pămîntoase — cum este azotura de aluminiu — hidrolizează cu apa, dînd naştere amoniacului:

$$AlN + 3H_2O = Al(OH)_3 + NH_3$$

De asemenea, mai pot da azoturi, prin unirea directă a azotului cu metalele, la temperaturi ridicate, titanul, zirconiul, toriul, vanadiul, niobiul, tantalul, cromul, uraniul şi manganul.

Întrebuinţări. Azotul este utilizat în practică la fabricarea amoniacului, a sărurilor amoniacale, a cianamidei de calciu, a acidului azotic şi a azotaţilor. Este utilizat de asemenea la umplerea becurilor electrice.

Azotul este indispensabil vieţii pe pămînt. Plantele iau azot din sol, iar animalele iau azotul necesar de la plante.

COMBINAŢIILE AZOTULUI CU HIDROGENUL

AMONIACUL NH_3 ŞI DERIVAŢII SĂI

Stare naturală. În natură amoniacul se găseşte liber sau combinat.

Astfel, în regnul mineral, el se găseşte în aer, apă şi sol, unde ia naştere din descompunerea substanţelor organice azotate sau din combinarea azotului atmosferic cu hidrogenul, sub acţiunea descărcărilor electrice; amoniacul astfel format se dizolvă în apă şi este apoi transformat sau fixat sub formă de săruri de amoniu, ca: clorură de amoniu NH_4Cl, azotat de amoniu NH_4NO_3, carbonat de amoniu $(NH_4)_2CO_3$, sulfat de amoniu $(NH_4)_2SO_4$ etc.

În regnul vegetal amoniacul se găseşte în plante, sub formă de combinaţii, în frunze, rădăcini etc.

De asemenea, el se află şi în regnul animal, în muşchi şi în unele secreţii fizilogice.

În corpul animalelor carnivore se află combinaţii organice de ale azotului, numite substanţe proteice. O parte din acestea se degradează, iar azotul este eliminat prin urină, sub formă de uree. Unele enzime, în prezenţa apei, au proprietatea de a descompune ureea, dînd naştere la amoniac.

Preparare. Amoniacul se prepară atît în industrie cît şi în laborator

Procedee industriale:

1. *Prin descompunerea materiilor de origine animală sau vegetală.*

a) Cărbunii de pămînt sau şisturile bituminoase, supuse acţiunii căldurii, în vase închise şi la adăpost de aer, la temperaturi mai mari de 1 000° (adică supuse distilării uscate), dau naştere unui mare număr de substanţe diferite — toate în stare de vapori sau de gaze în momentul producerii — şi lasă în retorta de distilare coxul. Dintre produsele volatile, unele rămîn în stare gazoasă chiar după răcire şi spălare şi constituie gazul de iluminat; altele se condensează sau se dizolvă şi dau naştere gudroanelor şi apelor amoniacale. În general, cam 15% din conţinutul în azot al

huilei se obține sub formă de amoniac, ce este reținut în cea mai mare parte de apele de spălare ale produselor gazoase de distilare. În aceste ape amoniacale, amoniacul se găsește nu numai liber, ci și combinat sub formă de carbonat și bicarbonat de amoniu, tiosulfat, sulfură și sulfat de amoniu, clorură, cianură, sulfocianură de amoniu etc.

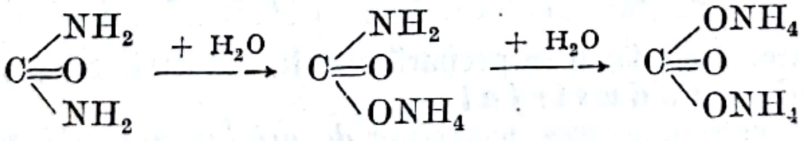
Pentru a elibera în întregime amoniacul din aceste ape amoniacale, ele se distilează în prezența laptelui de var, care descompune toate sărurile amoniacale, iar amestecul dezvoltat este prins în acid sulfuric diluat (cu densitatea 1,4) și fixat ca sulfat de amoniu, conform ecuațiilor :

$$(NH_4)_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2H_2O + 2NH_3$$
$$2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$$

Nu tot amoniacul rezultat din produsele de distilare uscată a cărbunilor este reținut însă de apele de spălare, ci o parte din el — alături de alte substanțe volatile, ca hidrogenul sulfurat acidul cianhidric etc. — scapă din spălătoarele cu apă și este reținut apoi fie în acid sulfuric, fie în cutii de purificare a gazului de iluminat, umplute cu o masă solidă, poroasă, constituită dintr-un amestec de var, sulfat feros, oxid feric hidratat și răzătură de lemn. Cu timpul însă, această masă se îmbogățește în săruri amoniacale și se poate întrebuința ca îngrășământ agricol, constituind așa-numitul amoniac crud.

Nu numai distilarea uscată a cărbunilor în uzinele de gaz de iluminat și de cox duce la formarea de amoniac, ci și arderea cărbunilor în prezența aerului, a oxizilor metalici sau a vaporilor de apă, la temperaturi ridicate ; amoniacul reprezintă în acest caz un produs secundar în industria metalurgică și în aceea a fabricării combustibililor gazoși (gaz de generator, gaz de apă, gaz sărac).

b) Materiile de dejecție — fecalele și mai ales urina omului — conțin substanțe azotate, ca produse de dezasimilație normală a organismului. Un om adult elimină în 24 de ore aproximativ 20 g azot, din care circa 3 g se găsesc în materiile fecale, iar restul în urină ; în aceasta din urmă cam 90 % din conținutul în azot se găsește sub formă de uree [$O = C(NH_2)_2$]. Sub influența unui ferment special — micrococcus ureae — ureea fermentează transformîndu-se mai întîi în carbamat de amoniu și apoi în carbonat de amoniu :



Urina latrinelor, adunată în bazine mari, în prezența materiilor fecale, sau separată de acestea prin decantare, fermentează complet după 20—30 de zile, fiind transformată în carbonat de amoniu, ce rămîne în soluție. Prin distilare simplă sau prin adăugarea de lapte de var, soluția fermentată elimină amoniacul, care este prins în vase cu acid sulfuric și fixat ca sulfat de amoniu, astfel după cum am văzut mai sus.

Ureea se mai poate converti însă în derivați amoniacali și sub acțiunea alcaliilor (a hidroxizilor de sodiu, potasiu, calciu). Astfel, prin încălzirea

cu lapte de var, ureea dă naştere amoniacului şi carbonatului de calciu :

$$O = C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}Ca \longrightarrow 2NH_3 + CaCO_3$$

Materiile de dejecţie, amestecate cu lapte de var, sînt supuse arderii în aparate mari de distilare, iar amoniacul ce se dezvoltă este prins în acid sulfuric.

c) Diferitele ţesuturi animale, ca oasele, pielea, carnea, sîngele, materiile cornoase, părul etc., supuse distilării uscate în vase închise, lasă ca reziduu un depozit de cărbune amestecat cu săruri minerale şi dezvoltă gaze, care prin răcire şi spălare sînt în parte condensate, ca şi în cazul distilării cărbunilor, formînd gudroane şi ape amoniacale ; dacă încălzirea se face în prezenţa unui hidroxid alcalin sau alcalino-pămîntos (de exemplu varul stins), transformarea materiei organice azotate în amoniac este mai rapidă şi mai completă.

Calcinarea produselor de origine animală şi mai ales a oaselor în vase închise se face astăzi îndeosebi în vederea fabricării cărbunelui animal ce se întrebuinţează ca decolorant. Apele amoniacale obţinute cu această ocazie sînt apoi distilate în prezenţa varului, iar amoniacul liber este prins în acid sulfuric şi fixat ca sulfat de amoniu. Se obţin astfel pînă la 8 kg sulfat de amoniu, pentru 100 kg oase.

d) Materiile vegetale bogate în zahăr sau amidon — ca sfecla, cerealele, cartofii, melasa — folosite la fabricarea zahărului, a spirtului sau a berii, lasă după fermentaţia lor alcoolică şi după eliminarea alcoolului prin distilare reziduuri cunoscute sub numele de borhoturi. Aceste borhoturi, care conţin totalitatea azotului din materia primă supusă fermentaţiei, se pot prelucra în vederea obţinerii amoniacului şi a sulfatului de amoniu.

Obţinerea amoniacului şi a sulfatului de amoniu din borhoturi se poate face prin următoarele procedee.

— Prin distilarea uscată a borhoturilor ; astfel, alături de un reziduu de cărbune şi gudroane, se obţin şi ape amoniacale ce conţin nu numai amoniac, ci şi trimetilamină $N(CH_3)_3$. Din aceste ape, amoniacul şi trimetilamina sînt eliminate cu lapte de var şi prinse în acid sulfuric, care le fixează ca sulfaţi. Sulfatul de amoniu este separat prin concentrarea şi cristalizarea soluţiei, iar sulfatul de trimetilamină rămîne în apele-mamă, de unde este eliminat din nou prin distilare şi prins în acid clorhidric. Încălzind-o cu acid clorhidric la 325°, trimetilamina se descompune în clorură de metil şi clorură de amoniu :

$$N(CH_3)_3 + 4\ HCl = 3CH_3Cl + NH_4Cl$$

— Prin distilarea borhoturilor cu var ; borhoturile concentrate şi tratate cu var nestins se supun distilării, iar amoniacul şi trimetilamina, care se dezvoltă, se culeg în acid clorhidric, de unde se obţin apoi clorura de amoniu şi clorura de metil, ca mai sus.

— Prin distilarea borhoturilor, după tratare cu acid sulfuric. În aceste condiţii, amoniacul şi trimetilamina rămîn în vasul de distilare sub formă de sulfaţi şi se pot elimina apoi printr-o nouă distilare pe var,

Scanned with OKEN Scanner

transformîndu-se pînă la urmă în clorură de amoniu și clorură de metil, ca mai sus.

— Tratarea biochimică a borhoturilor; borhotul obținut în distilăriile de spirt se răcește la 40—50° și se amestecă cu drojdia de bere după o ușoară alcalinizare, iar apoi se lasă în liniște 3—4 zile. În aceste condiții, o diastază numită *amidază* — conținută în drojdia de bere — transformă tot azotul borhoturilor în amoniac și trimetilamină, care se pot separa de masa lichidă și fixa apoi prin neutralizare cu acid sulfuric sau acid clorhidric.

2. *Fabricarea amoniacului prin fixarea azotului atmosferic* se poate face în mai multe feluri.

a) Fixarea azotului ca cianamidă calcică (procedeul Frank Caro). Dacă se încălzește carbura de calciu (carbid) într-un curent de azot, la temperatura de 900—1 000°, se formează sarea de calciu a cianamidei ($N\equiv C-NH_2$), numită cianamida calcică):

$$CaC_2 + N_2 \longrightarrow N\equiv C-N = Ca + C$$

Carbura de calciu se obține la rîndul ei încălzind la temperaturi înalte un amestec pulverizat de cărbune și var nestins:

$$3C + CaO = CaC_2 + CO$$

După măcinare, carbidul este introdus în cuptoare electrice, în care pătrunde un curent de azot. Temperatura la care are loc reacția nu trebuie să depășească 1 360°, cînd începe disocierea cianamidei calcice formate.

Cianamida calcică, astfel formată, se întrebuințează la fabricarea amoniacului, a ureei sau ca îngrășămînt chimic, ce se poate da direct solului agricol.

Obținerea amoniacului din cianamidă calcică se bazează pe proprietatea acesteia din urmă de a se descompune cu apa la temperatura de 180°, în autoclavă:

$$CaCN_2 + 3\ H_2O = CaCO_3 + 2\ NH_3$$

În realitate, reacția de mai sus trece prin mai multe faze. Întîi are loc descompunerea cianamidei calcice în hidroxid de calciu și cianamidă liberă:

$$CaCN_2 + 2\ H_2O = Ca(OH)_2 + CN_2H_2$$

Aceasta fixează apoi o nouă moleculă de apă, spre a da naștere ureei, care, sub acțiunea hidroxidului de calciu, format în reacția de mai sus, se descompune cu formare de amoniac:

$$NC-NH_2 + H_2O \longrightarrow O = C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} \quad \text{(uree)}$$

$$O = C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3 + 2\,NH_3$$

Scanned with OKEN Scanner

Amoniacul foarte pur, astfel obținut, este colectat în gazometre speciale; el se utilizează sau se transformă apoi în amoniac lichid sau în săruri de amoniu.

b) Fixarea azotului sub formă de azoturi metalice. Unele elemente — ca magneziul, calciul, aluminiul și siliciul — pot fixa azotul la temperaturi ridicate, transformîndu-se în azoturi, pe care apa le descompune cu formare de amoniac. În industrie se aplică numai fixarea azotului sub formă de azotură de aluminiu AlN (procedeul Serpeck), trecînd un curent de azot peste un amestec de bauxită și cărbune, încălzit în cuptoare electrice, la temperaturi de 1 800°; în aceste condiții, bauxita al cărui component principal este Al_2O_3 este redusă de cărbunele incandescent, în aluminiu metalic, care fixează azotul conform reacției:

$$Al_2O_3 + 3C + N_2 = 3\ CO + 2AlN$$

Azotura de aluminiu astfel obținută se descompune cu apa și dă hidroxid de aluminiu și amoniac:

$$AlN + 3\ H_2O = Al(OH)_3 + NH_3$$

c) Combinarea directă a azotului cu hidrogenul (procedeul Haber-Bosch și procedeul Claude). Trecînd un amestec de azot și de hidrogen peste anumiți catalizatori, la temperaturi și presiuni ridicate, se formează amoniac, conform reacției:

$$N_2 + 3\ H_2 \rightleftarrows 2\ NH_3 + (2 \times 12)\ \text{kcal/mol}$$

Reacția fiind exotermă, o ridicare prea mare de temperatură poate provoca disocierea termică a amoniacului în prealabil format. Procesul formării amoniacului, producîndu-se cu micșorare de volum (din patru volume de azot și hidrogen luînd naștere două volume de amoniac), creșterea presiunii va favoriza formarea amoniacului din elemente. Din această cauză, randamentul în amoniac este direct proporțional cu presiunea și invers proporțional cu temperatura și deci se va lucra la temperaturi cît mai joase și la presiuni cît mai ridicate posibil. Cum însă la scăderea temperaturii se produce scăderea vitezei de reacție, este nevoie să se întrebuințeze un catalizator (pulbere de fier, uraniu, osmiu, ruteniu etc.). De asemenea se utilizează cu succes drept catalizator fierul amestecat cu oxizi de aluminiu și potasiu, aceștia jucînd rolul de promotori. Astfel, la presiunea de 200 atmosfere și temperatura de 550°, în prezența catalizatorilor, o proporție de 11,9 % din amestecul de hidrogen și azot se transformă în amoniac (procedeul Haber-Bosch). La presiunea de 1 000 atmosfere și temperatura de 536°, randamentul în amoniac crește însă la 40% (procedeul Claude). Lui Claude îl revine meritul de a fi putut obține aliaje de Fe, Ni, Cr și Ta, care pot rezista la presiuni așa de mari.

Prepararea amoniacului în laborator:

a) Sărurile de amoniu, încălzite cu soluția unei baze tari — ca hidroxidul de sodiu, de calciu etc. — sau amestecate în stare solidă cu oxizi alcalino-pămîntoși — ca oxidul de calciu — dezvoltă amoniac liber.

Scanned with OKEN Scanner

Astfel se poate obține amoniacul plecînd de exemplu de la clorura de amoniu:

$$NH_4Cl + NaOH = NH_3 + H_2O + NaCl$$
$$2\ NH_4Cl + CaO = 2\ NH_3 + H_2O + CaCl_2$$

b) Acidul azotic diluat, tratat cu zinc de exemplu, este redus pînă la amoniac, de hidrogenul în stare născîndă, format prin acțiunea metalului asupra acidului; amoniacul se fixează însă cu excesul de acid sub formă de azotat de amoniu, din care poate fi pus apoi în libertate ca mai sus:

$$2\ HNO_3 + Zn = Zn(NO_3)_2 + 2H$$
$$2\ HNO_3 + 8\ H = NH_4NO_3 + 3\ H_2O$$

Proprietăți fizice. Amoniacul este un gaz incolor, cu un miros iritant, caracteristic. Se lichefiază la —33° și se solidifică la —78°. Se poate lichefia și la temperatura de 20°, atunci cînd presiunea este de 7½ atmosfere.

Greutatea moleculară dedusă din densitatea vaporilor este de 17,03, ceea ce ne arată că în stare gazoasă, această substanță nu are moleculele asociate. În stare lichidă, moleculele amoniacului sînt asociate mult mai slab însă decît acelea ale apei, iar polimerizarea se face prin legături de hidrogen, ca la apă. Amoniacul lichid nu conduce curentul electric, el dizolvă însă numeroși electroliți, precum și metalele mai active, ionizîndu-le (de exemplu, soluția de sodiu în amoniac lichid conduce curentul electric).

Pe cale spectrală s-a stabilit că molecula amoniacului are în spațiu forma unei piramide triunghiulare, în vîrful căreia se găsește atomul de azot:

Această moleculă are un caracter dipolar.

Amoniacul se dizolvă în apă (și în alcool), cu mare dezvoltare de căldură (8,0 kcal pentru 17 g amoniac, în apă multă). Într-un litru apă se dizolvă 1 200 litri amoniac (circa 900 g) la 0°. Solubilitatea amoniacului în apă scade o dată cu creșterea temperaturii. Prin fierbere, amoniacul este complet eliminat din soluția sa apoasă; tot astfel se întîmplă cînd trecem aer printr-o soluție apoasă de amoniac. Această comportare ne arată că moleculele amoniacului sînt slab legate de acelea ale apei (spre deosebire de moleculele acidului clorhidric, care sînt legate strîns de moleculele apei prin hidratarea ionului de hidrogen). Soluțiile de NH_3 au o densitate mai mică decît a apei și anume cu atît mai mică, cu cît cantitatea de amoniac dizolvată este mai mare.

Amoniacul lichid dizolvă mulți compuși; hidrogenul se dizolvă în amoniac lichid și solubilitatea hidrogenului în amoniac lichid crește o dată cu creșterea temperaturii, contrar legii gazelor, după care solubilitatea scade cu creșterea temperaturii.

Amoniacul lichid se disociază electrolitic (ca şi apa), astfel :

$$NH_3 \rightleftarrows NH_2^- + H^+$$

După cum unele săruri introduse în apă se hidrolizează, astfel şi în amoniac unele substanţe reacţionează cu ionii amoniacului, dînd naştere fenomenului denumit *amonioliză*, astfel :

$$RX + HNH_2 = RNH_2 + HX$$

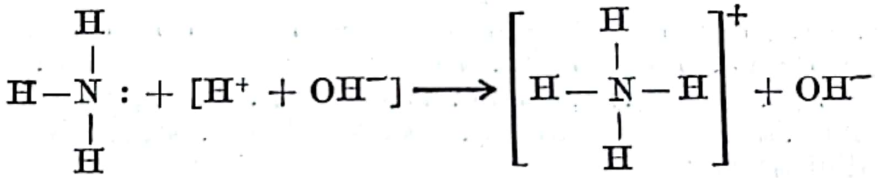
Proprietăţi chimice. 1. În soluţie apoasă, amoniacul manifestă caractere bazice, albăstrind hîrtia roşie de turnesol şi precipitînd hidroxizii, respectiv acizii, din soluţiile sărurilor metalelor grele.

Această bazicitate a amoniacului în soluţie apoasă este datorită unei reacţii între molecula amoniacului şi a apei, care duce la formarea ionilor de amoniu şi de oxidril în soluţie, conform reacţiilor :

$$NH_3 + H_2O = NH_4OH$$

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

Formarea ionilor de amoniu şi de oxidril — adică a ionilor hidroxidului de amoniu, care nu poate fi izolat — are loc prin legarea unui ion de hidrogen, deci a unui proton, din molecula disociată a apei, de perechea de electroni neparticipanţi ai atomului de azot din molecula amoniacului :



În combinaţiile de amoniu, atomul de azot leagă deci covalent patru atomi de hidrogen, formînd ionul amoniu $[NH_4]^+$, care joacă rolul unui ion metalic monovalent.

Soluţiile de amoniac în apă conţin însă cea mai mare parte de amoniac ca atare şi numai într-o mică proporţie sub formă de combinaţie cu apă.

Hidroxidul de amoniu nu este stabil.

Din soluţiile foarte concentrate de amoniac — ce depăşesc 35 % — la temperaturi joase, se obţin cristalele de NH_4OH, care se topesc la $-79°$ şi care propriu-zis sînt hidraţi ai amoniacului, cu formula $NH_3.H_2O$, comparabil cu hidraţii sărurilor şi ai acizilor.

Tot aşa cum reacţionează cu apa pentru a forma ionul amoniu, amoniacul reacţionează şi cu celelalte substanţe ce pot forma ioni de hidrogen ; acesta este cazul acizilor, care formează mult mai uşor ioni de hidrogen decît apa. Cu acizii, amoniacul formează deci săruri de amoniu, care în soluţie se disociază electrolitic, cu formare de cationi de amoniu, ce se comportă ca un cation metalic :

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

$$NH_4C \rightleftarrows NH_4^+ + Cl^-$$

Moleculele amoniacului pot lega însă nu numai ionii de hidrogen, astfel cum am văzut mai sus, ci şi alţi ioni pozitivi, cum ar fi mai ales aceia ai metalelor grele. Se formează în aceste cazuri combinaţii complexe numite *amoniacaţi*.

Astfel, tratînd cu un exces de amoniac o soluţie de sulfat de cupru, a cărei culoare este albastră-deschis, observăm că soluţia capătă o culoare albastră-închis. Aceasta se datoreşte unei combinaţii complexe, sulfatului tetraamoniacocupric (tetraaminocupric):

$$CuSO_4 + 4\ NH_3 = Cu(NH_3)_4SO_4$$

$$Cu(NH_3)_4SO_4 \rightleftarrows Cu(NH_3)_4^{++} + SO_4^{--}$$

Comportările de mai sus ne arată că amoniacul dă naştere la reacţii de adiţie.

Amoniacul poate da însă şi numeroase reacţii de substituţie şi anume.

1. În aer amoniacul nu este capabil să ardă; aprins însă în oxigen, la temperatura de 700°, amoniacul cedează hidrogenul, arzînd cu flacără roşie, conform reacţiei:

$$4\ NH_3 + 3\ O_2 = 6\ H_2O + 2\ N_2$$

În prezenţa catalizatorilor, oxidarea amoniacului merge însă şi mai departe. Astfel, la o temperatură ridicată şi în prezenţa platinei, amoniacul este convertit în oxid de azot, conform ecuaţiei:

$$4\ NH_3 + 5\ O_2 = 6\ H_2O + 4\ NO$$

Oxidul de azot astfel format serveşte la prepararea acidului azotic.

2. De asemenea sub acţiunea clorului sau bromului, în soluţie sau prin trecerea unui curent de amoniac peste unii oxizi metalici încălziţi puternic, amoniacul este oxidat pînă la azot elementar, după cum am văzut la studiul azotului.

3. Sub acţiunea hipocloritului de sodiu, amoniacul este oxidat parţial — cu bune rezultate, mai ales în prezenţa gelatinei — dînd naştere *hidrazinei*, conform reacţiilor

$$NH_3 + NaClO = \underset{\text{Cloramina}}{NH_2Cl} + NaOH$$

$$NH_2Cl + NH_3 + NaOH = H_2O + NaCl + H_2N - NH_2$$

Hidrazina este o substanţă lichidă, uleioasă, ce se solidifică la −40°, şi fierbe la 118°; este o bază slabă, foarte solubilă în apă. Este reducătoare, reacţionează cu acidul azotos, pentru a da naştere acidului azothidric HN_3:

$$H_2N-NH_2 + HO-N=O \longrightarrow H_2O + H_2N-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{N}-N=O$$

$$H_2N-\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{N}-N=O \rightleftarrows H_2N-N=N-OH$$

$$H-\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{N}\overset{\overset{\displaystyle N}{\diagdown\!\!\diagdown}}{}\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{N} \longrightarrow H-N\overset{\overset{\displaystyle N}{\diagdown\!\!\diagdown}}{}N \rightleftarrows H-N=N\equiv N$$

Acidul azothidric este un lichid incolor, cu miros înțepător, avînd proprietățile unui acid slab, de tăria acidului acetic care formează săruri numite *azide*. Atît acidul azothidric, cît și sărurile sale, formează substanțe puțin stabile, care uneori explodează cu multă violență. Singure sărurile alcaline și alcalino-pămîntoase ale acidului azothidric sînt combinații mai stabile.

Acidul azothidric prezintă și proprietăți oxidante; astfel, el reacționează cu acidul iodhidric, punînd halogenul în libertate:

$$HN_3 + 2\ HI = N_2 + NH_3 + I_2$$

În amestec cu acidul clorhidric concentrat, acidul azothidric dizolvă aurul și platina la cald, comportîndu-se ca și amestecul de acid clorhidric și acid azotic concentrat (apa regală), adică dezvoltînd clor.

Unele săruri ale acidului azothidric — cum este sarea de plumb — sînt utilizate ca explozivi detonanți, înlocuind fulminatul de mercur.

Față de majoritatea celorlalți oxidanți, amoniacul este stabil în condiții obișnuite.

4. În amoniac, hidrogenul poate fi înlocuit și cu unele metale. Astfel, trecînd un curent de amoniac gazos și uscat peste sodiu metalic, la temperatura de circa 300°, ia naștere un derivat metalic, numit amidura de sodiu:

$$2\ NH_3 + 2\ Na = 2\ NaNH_2 + H_2$$

În mod asemănător se obțin și alte amiduri din metalele alcaline, iar din metalele alcalino-pămîntoase se obțin imiduri sau azoturi. Astfel cu calciu se obține imidura de calciu, iar cu magneziu, azotura de magneziu, conform reacțiilor:

$$NH_3 + Ca = CaNH + N_2$$

Imidură de calciu

$$2NH_3 + 3\ Mg = N_2Mg_3 + 3\ H_2$$

Azotură de magneziu

Amidurile alcaline și imidurile, ca și azoturile alcalino-pămîntoase, sînt nestabile în prezența apei, hidrolizîndu-se imediat, cu dezvoltare de amoniac:

$$NaNH_2 + H_2O = NH_3 + NaOH$$

$$CaNH + 2\ H_2O = Ca(OH)_2 + NH_3$$

$$Mg_3N_2 + 6\ H_2O = 3\ Mg(OH)_2 + 2\ NH_3$$

Dizolvată în amoniac lichid sau în stare topită, amidura de sodiu se manifestă ca un electrolit, ceea ce dovedește că legătura între sodiu și radicalul amidogen este de natură ionică. Această comportare arată că amidura de sodiu este analogă hidroxidului de sodiu și că prin urmare radicalul amidogen (ca și radicalul imidogen din cazul imidurilor) este echivalent, din punct de vedere electrochimic, radicalului oxidril.

Scanned with OKEN Scanner

Azoturile pot fi împărțite în patru grupe mari.

— Azoturi obținute cu elementele din primele trei grupe principale sau secundare, cu excepția borului și aluminiului. Acestea sînt azoturi ce au un caracter salin și care în combinație cu apa pun în libertate amoniac.

— Azoturi volatile, obținute cu elementele din grupele principale a VI-a și a VII-a.

— Azoturi de aluminiu, siliciu și fosfor, foarte stabile și foarte greu volatile.

— Azoturi metalice obținute cu elementele din subgrupele secundare ale grupelor a VI-a și a VII-a. Ele se caracterizează prin puncte foarte ridicate de topire.

— Substituirea hidrogenului în amoniac se poate face însă nu numai cu elemente electropozitive, ci și cu elementele electronegative; astfel, prin acțiunea clorului asupra unei soluții concentrate de clorură de amoniu se obține clorura de azot:

$$NH_4Cl + 3\ Cl_2 = 4\ HCl + NCl_3$$

Clorura de azot este o substanță care se descompune exploziv, cînd este lovită, prin încălzire la 90° sau în prezența a diferite substanțe organice:

$$2NCl_3 = 3\ Cl_2 + N_2$$

Este un lichid galben, volatil, cu miros înțepător, foarte iritant pentru ochi și căile respiratorii.

Sub acțiunea apei, clorura de azot este hidrolizată, dînd amoniac și acid hipocloros. Din această comportare chimică ar rezulta că în clorura de azot, clorul este electropozitiv și azotul electronegativ.

De aici nu trebuie să tragem concluzia că clorura de azot este o combinație ionică și că ionul pozitiv cu septet de electroni Cl^+ și ionul negativ N^{---} au o existență cinetică independentă în soluție. În acest caz este vorba numai de a vedea cum se repartizează electronii în produsele de adiție intermediare, care se rup apoi, pentru a da naștere la cele finale. Un astfel de ion, care apare numai în fazele intermediare, de tranziție, ale unei reacții chimice, poartă numele de *criptoion*.

5. Prin reducerea electrolitică a acidului azotic cu un catod de plumb sau de mercur se obține un alt derivat de substituție a amoniacului, numit *hidroxilamină* sau oxi-amoniac:

$$HNO_3 + 6\ H = 2\ H_2O + NH_2^- - OH$$

Hidroxilamina este o substanță albă, cristalină, incoloră, cu proprietăți slab acide, care formează săruri cu acizii. De la acidul clorhidric se cunoaște astfel clorhidratul de hidroxilamină $HO-NH_2.HCl$. Această substanță este folosită pentru proprietățile sale reducătoare.

După condițiile în care se găsește, hidroxilamina are proprietăți reducătoare sau oxidante. Astfel, oxidanții transformă, în mediul alcalin, hidroxilamina, fie în N_2O, fie în azot elementar:

$$2NH_2OH + 4FeCl_3 = N_2O + 4FeCl_2 + 4\ HCl + H_2O$$

$$2\ NH_2OH + HClO = 3\ H_2O + HCl + N_2$$

Scanned with OKEN Scanner

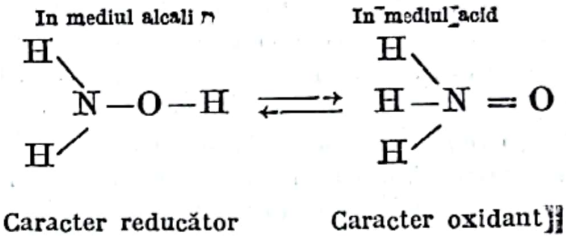
Dimpotrivă, în mediul acid, reducătorii transformă hidroxilamina în amoniac, conform reacției :

$$NH_2OH + H_2SO_3 = H_2SO_4 + NH_3$$

Schimbarea caracterului mediului modifică uneori fundamental comportarea hidroxilaminei ; astfel, în mediul acetic, ea reduce iodul pînă la acid iodhidric, pe cînd în mediul puternic acid, oxidează acidul iodhidric pînă la iod elementar :

$$2NH_2OH + 2\ I_2 = 4\ HI + N_2O + H_2O$$
$$NH_2OH + 2\ HI = I_2 + H_2O + NH_3$$

O atare comportare chimică este posibil să fie legată după B. V. N e k r a s o v — de modificarea structurii moleculare pe care o poate lua hidroxilamina în medii diferite.



6. Atomii de hidrogen ai amoniacului mai pot fi substituiți și cu radicali acizi, pentru a forma substanțe numite *amide*. Astfel, de exemplu, tratînd o soluție cloroformică de clorură a acidului sulfuric cu amoniac gazos se obține diamida acidului sulfuric (așa-numita *sulfamidă*) :

$$SO_2Cl_2 + NH_3 = SO_2(NH_2)_2 + 2\ HCl$$

Săruri de amoniu. Amoniacul dă combinații de adiție cu acizii, pentru a forma, după cum am văzut, săruri de amoniu. Formarea acestor combinații este însoțită de o dezvoltare mare de căldură ; astfel, în cazul formării clorurii de amoniu avem reacția :

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

Formarea acestor săruri de amoniu nu are loc însă decît în prezența vaporilor de apă, care joacă un rol catalitic.

Sărurile de amoniu se mai obțin și prin acțiunea acizilor asupra amoniacului dizolvat în apă :

$$NH_3 + H_2O = NH_4OH$$
$$NH_4OH + HCl = NH_4Cl + H_2O$$

Sărurile de amoniu sînt solubile în apă și soluțiile lor se comportă ca electroliți tari, fiind puternic disociate în ioni. Ionul amoniu NH_4^+ seamănă mult cu ionii metalelor alcaline.

Ionul NH_4^+ nu a fost încă izolat în stare pură. La trecerea curentului electric printr-o soluție ce conține o sare de amoniu ionul amoniu merge

la polul negativ, unde în momentul descărcării se descompune în amoniac și hidrogen.

Cînd însă catodul este format din mercur, ionul amoniu nu se mai descompune în amoniac și hidrogen, ci dă un amalgam de amoniu.

Ca proprietăți, radicalul amoniu se aseamănă cu potasiul și mai ales cu rubidiul, sărurile de amoniu fiind izomorfe cu cele de potasiu și de rubidiu.

Totuși există și diferențe între radicalul amoniu și metalele alcaline. Astfel, sărurile de amoniu se volatilitează și se disociază termic ușor, pe cînd cele corespunzătoare de potasiu nu trec în stare de vapori decît la cîteva sute de grade și nu se disociază termic. De asemenea, soluțiile apoase ale sărurilor de potasiu cu acizii tari au o reacție neutră, pe cînd soluțiile sărurilor corespunzătoare de amoniu au o reacție acidă, datorită hidrolizei.

Prin încălzire, sărurile de amoniu se disociază termic. Temperatura de disociere a diferitelor săruri de amoniu variază cu natura (tăria) acidului, care salifică amoniacul. Dacă acidul este slab, cum este cazul acidului carbonic, disocierea are loc la temperaturi joase. Carbonatul de amoniu $(NH_4)_2CO_3$, care este sarea unui acid slab, miroase puternic a amoniac și prin simpla ședere la aer se volatilizează; el elimină ușor o moleculă de amoniac, trecînd în bicarbonat de amoniu. Bicarbonatul de amoniu, care este mai stabil în stare uscată, se decompune ușor în prezența umidității, dînd naștere, în urma hidrolizei, la amoniac, apă și bioxid de carbon, toate volatile:

$$NH_4HCO_3 + H_2O = H_2CO_3 + NH_4OH$$

$$H_2CO_3 = H_2O + CO_2$$

$$NH_4OH = H_2O + NH_3$$

Mai ușor se descompune sulfura de amoniu $(NH_4)_2S$, care este sarea unui acid mai slab decît acidul carbonic. Din această cauză, sulfura de amoniu nu se poate păstra în stare solidă.

Hidroxidul de amoniu nu poate fi izolat decît la temperaturi foarte scăzute (−80°).

Sărurile de amoniu sînt deci cu atît mai stabile față de căldură, cu cît acidul care salifică amoniacul este mai puternic. Excepție fac sărurile de amoniu ale acizilor oxidanți, care prin încălzire se descompun ușor; în acest caz nu este vorba de o simplă disociere termică, ci și de o oxidare a amoniacului, așa cum se întîmplă în cazul descompunerii azotitului de amoniu:

$$NH_4NO_2 = 2\ H_2O + N_2$$

Disocierea termică a sărurilor de amoniu are loc și în soluție apoasă. Această disociere în soluție apoasă are loc la o temperatură mai joasă decît în stare uscată. Cauza este datorită hidrolizei. Așa de pildă, clorura de amoniu uscată începe să se descompună numai la 100°, pe cînd soluția

sa apoasă pierde amoniac la temperaturi inferioare şi anume o dată cu formarea vaporilor de apă.

Sărurile de amoniu se descompun sub acţiunea bazelor puternice, dezvoltînd amoniac :

$$NH_4Cl + NaOH = NaCl + NH_3 + H_2O$$

Întrebuinţările amoniacului şi ale compuşilor săi. Amoniacul şi compuşii săi au o mare importanţă practică. El constituie materia primă pentru farbicarea acidului azotic, a carbonatului de sodiu (procedeul Solvay) şi a sărurilor de amoniu. Hidroxidul de amoniu în soluţie este folosit în medicină în gospodărie la spălatul rufelor şi la scoaterea petelor. Amoniacul lichid este utilizat la obţinerea gheţii artfiiciale.

Clorura de amoniu este folosită la lipirea metalelor şi cositorirea vaselor de aramă, cînd sub influenţa căldurii ea se disociază termic, formînd acid clorhidric, care curăţă suprafaţa metalului de oxizi. Ea mai este încă folosită la prepararea elementelor galvanice.

Carbonatul de amoniu este folosit în panificaţie şi patiserie, deoarece prin încălzire se descompune, eliminînd NH_3 şi CO_2, adică gaze care determină creşterea şi porozitatea aluatului.

Alte săruri de amoniu sînt folosite ca reactivi în chimia analitică şi în industria chimică.

Sărurile de amoniu joacă de asemenea un mare rol ca îngrăşăminte cu azot, folosite în agricultură.

Proprietăţile fiziologice ale amoniacului. Inspirat în cantităţi mai mari, amoniacul este toxic, atacă căile respiratorii, provocînd inflamarea mucoaselor ; este deci un iritant. De asemenea, el atacă pielea, dînd arsuri. În cantităţi mici însă, amoniacul este un activant al sistemului nervos ; este bun contra intoxicaţiilor alcoolice şi se foloseşte cu succes la combaterea meteorizaţiei, deoarece absoarbe bioxidul de carbon şi hidrogenul sulfurat din intestine, cu care dă carbonatul de amoniu şi sulfura de amoniu.

Plantele pot asimila azotul sub formă amoniacală, luîndu-l din atmosferă prin frunze, dar numai în cantităţi minime ; azotul amoniacal poate fi luat şi direct din sol, unde însă în mod obişnuit este în prealabil transformat sub acţiunea bacteriilor nitrificante mai întîi în azotiţi şi apoi în azotaţi.

COMBINAŢIILE OXIGENATE ALE AZOTULUI

Compuşii oxigenaţi ai azotului sînt următorii :

Oxizi : N_2O protoxid de azot, NO oxid de azot, N_2O_3 trioxid de azot sau anhidridă azotoasă, NO_2 bioxid de azot sau hipoazotidă, N_2O_4 tetraoxid de azot, N_2O_5 pentaoxid de azot sau anhidridă azotică.

Acizi : $H_2N_2O_2$ acid hipoazotos, HNO_2 acid azotos, HNO_3 acid azotic.

Tot între compuşii oxigenaţi ai azotului intră şi hidroxilamina (sau oxiamioniacul), studiată mai înainte.

PROTOXIDUL DE AZOT N_2O

Protoxidul de azot N_2O se obţine prin descompunerea azotatului de amoniu la cald :

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2\ H_2O$$

Este oxidul cel mai sărac în oxigen, se prezintă ca un gaz incolor, inodor, cu gust dulceag, mai greu decît aerul (D = 1,53); se topeşte la −91°, fierbe la −81°. Respirat, provoacă un acces convulsiv, de rîs, urmat de o beţie veselă şi apoi o anestezie profundă, de scurtă durată, de unde şi numele de gaz ilariant. Se mai numeşte şi suboxid de azot.

Este o substanţă foarte stabilă, nu arde, dar întreţine arderea; el se descompune la 700°, cu dezvoltare de căldură :

$$2\ N_2O = 2\ N_2 + O_2$$

Din această cauză, protoxidul de azot are proprietăţi oxidante la temperaturi ridicate. Astfel, fierul, sulful, hidrogenul, carbonul ard în protoxid de azot, punînd în libertate azot.

Cu gazele combustibile protoxidul de azot formează amestecuri explozibile. Este solubil în apă, mai mult decît oxigenul. Soluţia apoasă de protoxid de azot reacţionează neutru, deci nu este o anhidridă acidă. Este utilizat în medicină drept narcotic.

ACIDUL HIPOAZOTOS $H_2N_2O_2$

Acidul hipoazotos $H_2N_2O_2$ este o substanţă cristalină, incoloră, solubilă în apă, care se poate obţine prin acţiunea acidului azotos asupra hidroxilaminei, conform reacţiei

$$HNO_2 + NH_2OH = (NH_3 - OH)NO_2 \text{ nitrit de hidroxilamină}$$

$$(NH_3 - OH)NO_2 = H_2O + H_2N_2O_2$$

Acest mod de formare şi determinarea greutăţii sale moleculare dovedesc formula substanţei, a cărei structură se poate deci reprezenta astfel :

$$H-O-N=N-O-H$$

Acidul hipoazotos este un acid slab, care prin şedere, în stare uscată sau în soluţie, pierde apă, pentru a da naştere protoxidului de azot :

$$H_2N_2O_2 \longrightarrow H_2O + N_2O$$

Faptul că această reacţie este ireversibilă şi că soluţia apoasă a protoxidului de azot este neutră duce la concluzia că acest protoxid nu are comportarea unei anhidride.

Acidul hipoazotos este nestabil, explodînd la încălzire, uneori chiar şi în mod spontan, fără nici o cauză vizibilă, dînd naştere protoxidului de azot.

Scanned with OKEN Scanner

Sărurile sale, numite hipoazotiți, sînt și ele nestabile, atunci cînd sînt încălzite. Hipoazotiții pot fi obținuți încălzind oxizii metalici într-un curent de oxid de azot, conform reacției :

$$2Na_2O + 4\ NO = 2\ NaNO_2 + Na_2N_2O_2$$

sau reducînd azotatul de sodiu cu amalgam de sodiu. Hipoazotiții sînt greu solubili în apă.

OXIDUL DE AZOT NO

Oxidul de azot NO se obține prin sinteză, încălzind la temperaturi mari, peste 1 200°, un amestec de azot și oxigen (aer) și răcind brusc, sub 700°, produsul reacției :

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2\ NO$$

Randamentul este cu atît mai mare, cu cît temperatura reacției este mai ridicată (pînă se atinge 3 200°), cu condiția însă ca răcirea gazelor formate să se facă cît mai repede, pentru a evita disocierea oxidului de azot format. Procedeul acesta este industrial, iar reacția de mai sus constituie prima etapă a fabricației acidului azotic din aer.

Oxidul de azot se mai poate obține și prin combustia catalitică a amoniacului în aer, la 650°, în prezența foilor de platină, drept catalizator, astfel :

$$4NH_3 + 5\ O_2 = 4\ NO + 6\ H_2O$$

În laborator, el se obține prin acțiunea acidului azotic diluat asupra cuprului, conform ecuației :

$$8HNO_3 + 3\ Cu = 3\ Cu(NO_3)_2 + 4\ H_2O + 2\ NO$$

Oxidul de azot este un gaz incolor, se lichefiază cu greu și este foarte puțin solubil în apă ; lichid este albastru, disociindu-se termic la temperaturi peste 700°. Dă ușor reacții de adiție. Astfel, cu clorul și cu bromul, oxidul de azot dă naștere clorurii, respectiv bromurii de nitrozil Cl—N=O. Cu oxigenul molecular, el reacționează la temperatura ordinară extrem de ușor, dînd bioxid de azot (hipoazotidă), reacție ce are loc la temperatura camerei, conform ecuațiilor :

$$2\ NO + Cl_2 = 2\ NOCl$$

$$2\ NO + O_2 = 2\ NO_2$$

Extrema ușurință de combinare cu oxigenul duce eventual la concluzia că oxidul de azot poate reprezenta un radical liber, de tipul —N=O, în care azotul este trivalent.

Oxidul de azot nu are caracterul unei anhidride acide ; soluția sa apoasă are un caracter neutru, iar față de hidroxizii alcalini este indiferent.

Cu unii ioni metalici formează ioni complecși, care dau naștere la combinații nitro-metalice ; astfel, sulfatul feros, în soluție apoasă, la rece, absoarbe oxid de azot, conform reacției :

$$FeSO_4 + NO = [FeNO]SO_4$$

Scanned with OKEN Scanner

Prin încălzire, combinația, denumită sulfat de fier și nitrozil, de culoare brună, se descompune, eliminînd oxid de azot. Oxidul de azot este cel mai stabil dintre oxizii azotului. Din această cauză în el pot arde numai acele substanțe care se combină deosebit de energic cu oxigenul, cum este de exemplu fosforul ; celelalte substanțe, ca de exemplu o lumînare, o așchie aprinsă sau sulful aprins, se sting într-o atmosferă de oxid de azot.

TRIOXIDUL DE AZOT, ACIDUL AZOTOS ȘI SĂRURILE SALE

Trioxidul de azot se obține prin reducerea acidului azotic

$$HNO_3 + 2\ H = H_2O + HNO_2$$

Acidul azotos care ia naștere este instabil, se descompune imediat, dînd anhidridă azotoasă și apă :

$$2\ HNO_2 = H_2O + N_2O_3$$

Anhidrida azotoasă nu este însă stabilă, ea se descompune, începînd de la $-10°$, conform ecuației :

$$N_2O_3 \rightleftharpoons NO_2 + NO$$

La temperatura de 25°, amestecul în echilibru conține numai 10% anhidridă azotoasă și 90% amestec echimolecular de oxid și bioxid de azot.

Mai poate fi obținut prin răcirea, la temperaturi scăzute, a unui amestec, format din volume egale de NO și NO_2.

Din cauza reversibilității reacției de descompunere a anhidridei azotoase, amestecul echimolecular de NO_2 și NO se comportă ca anhidridă azotoasă. Astfel, acest amestec este absorbit de hidroxizii alcalini, cu formare de azotiți :

$$N_2O_3 + 2\ NaOH = H_2O + 2\ NaNO_2$$

Rezultă deci că trodixul de azot este anhidrida acidului azotos.

Trioxidul de azot se solidifică la $-11{,}2°$, dînd naștere unor cristale albastre, foarte frumoase. În stare lichidă are culoarea albastră. În stare gazoasă nu poate exista, deoarece se descompune în NO și NO_2.

Acidul azotos se obține prin dizolvarea în apă, la temperatura de 0°, a trioxidului de azot :

$$N_2O_3 + H_2O \rightleftharpoons 2\ HNO_2$$

Acidul azotos se descompune în hipoazotidă și oxid de azot la încălzire sau prin concentrarea soluției, astfel :

$$2\ HNO_2 \longrightarrow NO_2 + NO + H_2O$$

În această reacție, o parte a acidului azotos se oxidează pe seama altei părți, care se reduce (fenomen de oxidoreducere, denumit disproporționare).

Scanned with OKEN Scanner

El posedă deci atît proprietăți oxidante, cît și proprietăți reducătoare.

Se pare că proprietățile reducătoare ale acidului azotos se datoresc ionului nitros NO_2^- (el trecînd în NO_3^-) iar cele oxidante, moleculei nedisociate a acidului azotos (el trecînd în NO). Este un acid slab.

Acidul azotos nu se cunoaște în stare liberă, ci numai în soluție, el fiind un lichid albastru-închis.

Sărurile acidului azotos se numesc azotiți sau nitriți și ele se obțin prin introducerea trioxidului de azot în hidroxidul respectiv, cum am văzut mai sus, sau prin încălzirea azotaților, astfel :

$$2KNO_3 = 2\ KNO_2 + O_2$$

Descompunerea azotaților alcalini la cald — spre a da naștere azotiților — se face mult mai ușor în prezența plumbului, care intră în combinație cu oxigenul ce se dezvoltă din reacție :

$$KNO_3 + Pb = KNO_2 + PbO$$

Nitriții au proprietăți reducătoare, ce se datoresc ionului NO_2^- ; cu timpul ei trec în azotați. Oxidarea lor este rapidă în prezența substanțelor oxidante, ca de exemplu în prezența permanganatului de potasiu. Azotiții sînt substanțe cristaline, ușor solubile în apă (cu excepția azotitului de argint, care este mai greu solubil) ; ei sînt utilizați în industrie, la fabricarea unor substanțe colorante. Azotitul de sodiu se găsește în comerț sub formă de bastonașe gălbui, higroscopice, foarte solubile în apă.

BIOXIDUL DE AZOT ȘI TETRAOXIDUL DE AZOT

Bioxidul de azot, denumit și hipoazotidă și dimerul său tetraoxidul de azot, se prepară prin oxidarea spontană a oxidului de azot în aer (format sub acțiunea arcului voltaic) :

$$2\ NO + O_2 \longrightarrow 2\ NO_2$$

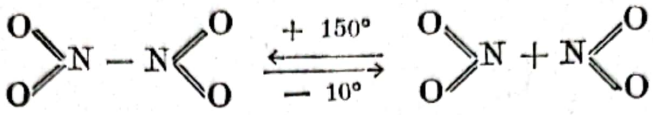
De asemenea, hipoazotida se mai poate obține prin descompunerea azotatului de plumb la cald. Astfel, azotatul de plumb, puternic încălzit, se descompune mai întîi în oxid de plumb și anhidridă azotică, care fiind nestabilă se descompune la rîndul ei în hipoazotidă și oxigen :

$$Pb\ (NO_3)_2 \longrightarrow PbO + N_2O_5$$

$$N_2O_5 \longrightarrow 2\ NO_2 + O$$

Hipoazotida și tetraoxidul de azot formează la temperatura ordinară și în jurul temperaturii de 0° un amestec în echilibru, proporția celor doi componenți variind cu temperatura. Astfel, la temperatura de —10°, substanța se prezintă ca un lichid incolor a cărui constituție corespunde formulei N_2O_4 ; la 0° ea este un gaz de culoare galbenă, compus dintr-un amestec de hipoazotidă și tetraoxid de azot, iar la temperaturi mai ridi-

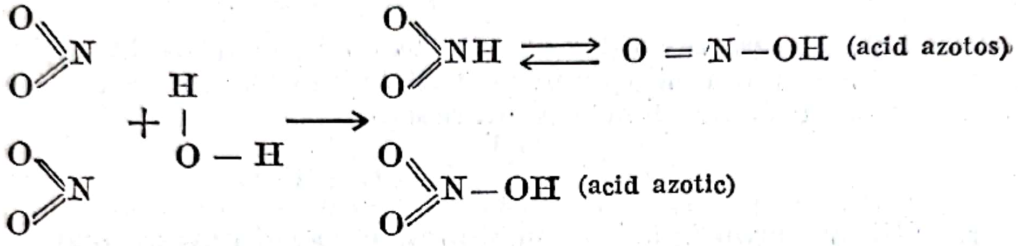
cate, gazul are o culoare roşie-brună închis şi corespunde formulei NO_2. Avem în acest caz un fenomen de disociere termică



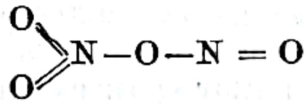
Cu apa, hipoazotida, respectiv tetraoxidul de azot, dă acid azotic şi acid azotos:

$$2\ NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$$

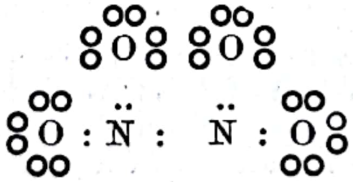
sau scris desfăcut avem:



Rezultă din această reacţie că tetraoxidul de azot este o anhidridă mixtă a acidului azotos şi a acidului azotic. Datorită faptului că tetraoxidul de azot este o anhidridă mixtă, se presupune că în molecula lui de azot, avem un azot pentavalent şi altul trivalent:



În molecula hipoazotidei se admite existenţa unui azot tetravalent. În acest caz, atomul de azot conţine un electron izolat, care ar explica tendinţa de dimerizare a hipoazotidei; aşezarea electronilor pe ultima orbită se face deci în modul următor



Dacă reacţia de mai sus se face cu apă caldă, acidul azotos format, nestabil în aceste condiţii, se descompune conform reacţiei:

$$2\ HNO_2 = H_2O + NO_2 + NO$$

În prezenţa oxigenului din aer, oxidul de azot format se oxidează spontan în hipoazotidă, care cu apa dă naştere unei noi cantităţi de acid azotos şi acid azotic, ca mai sus; acidul azotos însă se descompune din nou, astfel încît pînă la urmă singurul produs de reacţie rămîne acidul azotic.

Alcaliile reacţionează asupra hipoazotidei asemănător cu apa, în care caz se obţine ca produs de reacţie un amestec de azotaţi şi azotiţi, astfel :

$$2\ NO_2 + 2\ KOH = KNO_3 + KNO_2 + H_2O$$

Hipoazotida, respectiv tetraoxidul de azot, reacţionează şi cu acidul sulfuric concentrat, dînd naştere acidului azotic şi acidului nitrozilsulfuric (numit şi sulfat de nitrozil) :

$$2\ NO_2 + H_2SO_4 = HNO_3 + \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!>\!S<\!\!\begin{matrix} O-H \\ O-N=O \end{matrix}$$

Este un gaz de culoare roşie brună ; sub $-10{,}2°$ este un corp solid cristalizat incolor. Bioxidul de azot este paramagnetic[1] iar tetraoxidul de azot este diamagnetic[2], ceea ce se explică prin numărul electronilor din moleculă. În hipoazotidă, numărul electronilor este impar (ca şi în oxidul de azot), iar în tetraoxidul de azot avem un număr par de electroni.

Hipoazotida este un oxidant puternic. În ea pot arde uşor carbonul, fosforul, sulful, hidrogenul etc., iar cu vaporii unor substanţe organice dă amestecuri explozive.

PENTAOXIDUL DE AZOT, ACIDUL AZOTIC ŞI SĂRURILE LUI

Pentaoxidul de azot, denumit şi anhidridă azotică N_2O_5, este o substanţă ce se poate obţine prin deshidratarea acidului azotic, la temperaturi joase, cu pentaoxid de fosfor :

$$2HNO_3 + P_2O_5 = N_2O_5 + 2\ HPO_3$$

Pentaoxidul de azot formează o substanţă cristalină, delicvescentă, incoloră, cu punctul de topire la 30° ; ea fierbe la 45° şi este nestabilă chiar la temperatura camerei, descompunîndu-se ireversibil în hipoazotidă şi oxigen :

$$2\ N_2O_5 \longrightarrow O_2 + 4\ NO_2$$

$$4\ NO_2 \rightleftarrows 2\ N_2O_4$$

Cu apa, pentaoxidul de azot dă naştere acidului azotic :

$$N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3$$

Pentaoxidul de azot este un oxidant puternic.

Acidul azotic HNO_3 nu se găseşte liber în natură, ci numai sub formă de azotaţi şi anume în solul arabil, la suprafaţa căruia se formează prin

---

[1] Înţelegem Prin substanţe paramagnetice acele substanţe care sînt atrase de un cîmp magnetic, fiind magnetizate pozitiv, magnetizarea dispărînd o dată cu încetarea acţiunii cîmpului magnetic.

[2] Prin substanţe diamagnetice se înţeleg substanţele care sînt respinse de un cîmp magnetic.

acțiunea unor bacterii asupra materiilor organice azotate, în prezența unei cantități suficiente de săruri de potasiu. Azotații mai apar în natură și sub formă de zăcăminte naturale, ca nitru sau salpetru KNO_3 și ca salpetru de Chile $NaNO_3$; în cantități mici, apare sub formă de azotat de amoniu în apele de ploaie; de asemenea, sub formă de diferiți azotați, el intră în constituția a numeroase plante, ca de exemplu în sfeclă.

Preparare. *a*) Acidul azotic se poate prepara în industrie și în laborator prin acțiunea acidului sulfuric, la cald, asupra azotaților naturali, ca salpetrul de Chile:

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3$$

Această reacție se face între 80 și 160°. Dacă temperatura la care are loc reacția este prea mare (peste 200°), acidul azotic ce distilează se descompune în hipoazotidă, apă și oxigen

$$4\ HNO_3 = 4\ NO_2 + 2\ H_2O + O_2$$

Din această cauză nu se poate folosi cel de al doilea atom de hidrogen din molecula acidului sulfuric, astfel cum se întîmplă la prepararea acidului clorhidric.

b) O deosebită importanță economică are prepararea industrială a acidului azotic din aer și apă, după *procedeul Birkeland-Eyde*. După acest procedeu, se trece un curent rapid de aer printr-un arc voltaic supus unui cîmp magnetic, produs de un curent alternativ, ceea ce permite ca oxidul de azot format în această primă fază de fabricație să se răcească repede, fără a se descompune.

Reacția care are loc este o reacție endotermă și anume:

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO - 43\ \text{kcal/mol}$$

Din această cauză, ridicarea temperaturii va favoriza formarea oxidului de azot. Întrucît însă fenomenul se produce fără mărire sau micșorare de volum (dintr-un volum de azot și unul de oxigen se produc două volume de oxid de azot), mărirea sau micșorarea presiunii nu va avea influență asupra formării oxidului de azot. Deci, condiția de lucru pentru obținerea oxidului de azot este temperatura foarte ridicată. Formarea oxidului de azot începe pe la 1 000° și crește cu temperatura, pentru ca la 3 500°, 5,9 % din aer să se transforme în oxid de azot.

Oxidul de azot este stabil sub temperatura de 500°, din care cauză oxidul de azot format la temperatura arcului voltaic va trebui să fie răcit brusc, spre a împiedica ca reacția să aibă loc de la dreapta spre stînga (și deci oxidul de azot să se descompună în azot și oxigen). O dată format, oxidul acesta trece spontan în hipoazotidă, cu excesul de oxigen din aer netransformat. Aerul astfel încărcat cu vapori nitroși este trecut în turnuri de spălare cu apă caldă, unde hipoazotida este transformată mai întîi într-un amestec de acid azotic și acid azotos. Acesta din urmă fiind însă instabil, se descompune în apă, în hipoazotidă și oxid de azot, care reintră pe loc în ciclul transformărilor văzute, astfel încît nu se obține ca produs

Scanned with OKEN Scanner

final decît acid azotic. Aceste faze ale obținerii acidului azotic se pot reprezenta astfel :

$$N_2 + O_2 = 2\ NO$$

$$2\ NO + O_2 = 2\ NO_2$$

$$2\ NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$$

$$2\ HNO_2 = H_2O + \underline{NO_2} + \underline{NO}$$

Resturile de vapori nitroși, care au fost absorbite în turnurile de spălare cu apă, sînt reținute cu ajutorul laptelui de var, obținîndu-se astfel un amestec de azotit și azotat de calciu, conform reacției :

$$4\ NO_2 + 2\ Ca(OH)_2 = Ca(NO_2)_2 + Ca(NO_3)_2 + 2\ H_2O$$

c) O altă metodă industrială de obținere a acidului azotic este prin oxidarea catalitică a amoniacului. Practic, această oxidare se realizează trecînd un curent rapid de amoniac gazos, amestecat cu aer, peste platină lucioasă, sau peste un amestec de platină și rodiu, încălzite la 650—700° :

$$4\ NH_3 + 5\ O_2 = 6\ H_2O + 4\ NO$$

Oxidarea amoniacului cu aer are loc în prezența catalizatorului; reacția este aproape instantanee, transformarea amoniacului în oxid de azot fiind aproape integrală.

Temperatura nu trebuie să fie mai mare de 700°, întrucît în acest caz oxidarea amoniacului merge pînă la azot ;

$$4\ NH_3 + 3\ O_2 = 2\ N_2 + 6\ H_2O$$

Oxidul de azot format în aceste condiții este transformat în acid azotic, ca mai sus.

Astfel se obține acidul azotic cu o concentrație de 50%. Pentru a obține acid azotic în concentrație de 68% — care este cerut în industrie — se distilează fracționat acidul azotic obținut prin procedeul Birkeland-Eyde sau cel obținut prin oxidarea amoniacului.

Pentru a obține un acid azotic mai concentrat de 68 %, acesta se distilează cu acid sulfuric concentrat.

Metoda cea mai utilizată astăzi pentru obținerea acidului azotic este metoda de oxidare a amoniacului.

d) Mai există și a patra metodă industrială de obținere a acidului azotic concentrat și anume așa-numita metodă de „sinteză directă" din tetraoxid de azot lichid, apă și oxigen, la presiunea de 50 atmosfere și temperatura de 75°. Se formează deci direct acid azotic concentrat, în concentrație de 98 % :

$$2N_2O_4 + O_2 + 2\ H_2O = 4\ HNO_3$$

Scanned with OKEN Scanner

Proprietăți fizice. În stare pură, acidul azotic este un lichid incolor, fumegător, cu miros înțepător, cu densitatea 1,52; concentrat, el este de obicei colorat în galben, din cauza micilor cantități de hipoazotidă, care se formează pe seama pentaoxidului de azot, rezultat din descompunerea parțială a acidului azotic:

$$2\ HNO_3 \rightleftharpoons H_2O + N_2O_5$$

Acidul azotic concentrat poartă numele de acid azotic fumans.

Această descompunere este împiedicată, conform legii acțiunii maselor, dacă acidul conține 1—2% apă și dacă este ținut la întuneric. Acidul azotic este solubil în apă, în orice proporție. Fierbe la 86° și se solidifică la —41°.

Acidul azotic în concentrație de 68% constituie apa tare, ce formează un amestec azeotrop.

Proprietăți chimice. Acidul azotic se disociază puternic în soluție apoasă în ioni de NO_3^- și H^+; el este un acid foarte puternic.

Cu bazele, acidul azotic formează săruri numite azotați conform reacției:

$$HNO_3 + NaOH = NaNO_3 + H_2O$$

În afară de azotatul de nitron[1] și cu excepția azotaților bazici, toți azotații sînt solubili în apă.

De asemenea, acidul azotic diluat reacționează cu metalele dînd săruri, astfel:

$$2\ HNO_3 + Mg = Mg(NO_3)_2 + H_2$$

Acidul azotic concentrat este un oxidant puternic și poate oxida toate metalele (în afară de aur, platină și unele metale din familia platinei), precum și unii metaloizi, ca sulful, fosforul, carbonul, ce pot fi oxidați pînă la acid sulfuric, acid fosforic și acid carbonic, adică pînă la forma superioară de combinare. În toate aceste reacții, acidul azotic este redus pînă la N_2O_3, respectiv la NO_2 și NO.

Unele metale, cum ar fi de exemplu fierul, aluminiul, cromul sînt atacate puternic de acidul azotic diluat, nu însă și de cel concentrat, în special de cel fumegător. Fenomenul se datorește faptului că pe suprafața metalului se formează un strat subțire și compact de oxid, insolubil în acidul concentrat, care împiedică astfel ca metalul să sufere mai departe procesul de coroziune.

Acest fenomen constituie fenomenul de pasivitate al metalelor.

De asemenea, numeroase substanțe organice, în special țesuturile animale și vegetale, sînt descompuse de acidul azotic, iar unele se și aprind cînd acidul azotic este foarte concentrat.

Azotații au și ei proprietăți oxidante, dar numai față de substanțele combustibile și numai la cald. Astfel, un amestec de salpetru, cărbune și sulf constituie pulberea neagră de pușcă; diferite amestecuri cu sulf și alte substanțe constituie artificiile etc.

Acidul azotic este un oxidant puternic, așa cum am văzut.

---

[1] Nitronul este o bază organică și anume difenil-diamino-dihidro-triazol $C_{20}H_{16}N_4$.

a) El poate oxida metalele :

$$3\ Cu + 2\ HNO_3 = 3\ CuO + 2\ NO + H_2O$$

Oxizii formați nu pot fi însă izolați, deoarece sînt transformați de excesul acidului azotic în săruri :

$$3\ CuO + 6\ HNO_3 = 3\ Cu(NO_3)_2 + 3\ H_2O$$

În total vom avea deci :

$$3\ Cu + 8\ HNO_3 = 3\ Cu(NO_3)_2 + 2\ NO + 4\ H_2O$$

Oxidarea staniului de către acidul azotic concentrat permite obținerea bioxidului de staniu, insolubil, conform reacției :

$$3\ Sn + 4\ HNO_3 = 3\ SnO_2 + 2\ H_2O + 4\ NO$$

b) Acidul azotic oxidează și unii metaloizi, într-o formă de oxidare superioară oxidării pe care o produce arderea elementului în aer. Astfel sulful, care în aer este oxidat pînă la SO_2, este oxidat de acidul azotic pînă la SO_3, conform reacției :

$$S + 2\ HNO_3 = H_2SO_4 + 2\ NO$$

Tot astfel fosforul, carbonul sînt oxidați pînă la acid fosforic, respectiv acid carbonic.

Proprietățile oxidante ale acidului azotic sînt determinate de nestabilitatea moleculelor sale. Efectuînd oxidarea, acidul azotic se reduce treptat pînă la următorii compuși :

$$\overset{+V}{H}NO_3 \longrightarrow HNO_2 \longrightarrow NO \longrightarrow N_2 \longrightarrow \overset{-III}{N}H_3$$

Gradul de reducere a acidului azotic depinde de concentrația și activitatea reducătorului. Cu cît acidul este mai diluat, cu atît el se reduce mai puternic.

Cu compușii hidrogenați ai carbonului (hidrocarburile) și cu numeroși derivați ai acestora, acidul azotic poate elimina apa, dînd naștere așa-numiților derivați nitrici (nitroderivați) ; astfel benzenul trece în nitrobenzen conform reacției :

$$C_6H_6 + HNO_3 = C_6H_5NO_2 + H_2O$$

Acidul azotic se deosebește de acidul azotos prin comportarea sa chimică. Într-adevăr, pe cînd acidul azotos oxidează acidul iodhidric imediat, pînă la iod liber, conform reacției :

$$2\ HNO_2 + 2\ HI = 2\ H_2O + I_2 + 2\ NO$$

dimpotrivă, acidul azotic diluat nu reacționează cu acidul iodhidric.

Acidul azotic concentrat oxidează însă nu numai acidul iodhidric, ci și acidul bromhidric și acidul clorhidric. În acest ultim caz fenomenul este însă reversibil :

$$HNO_3 + 3\ HCl \rightleftarrows NOCl + Cl_2 + 2\ H_2O$$

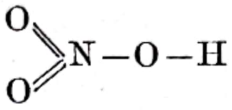
Scanned with OKEN Scanner

Amestecul de acid azotic concentrat şi acid clorhidric concentrat în raporturile indicate de reacţia de mai sus poartă numele de apă regală. Aceasta are o acţiune chimică mult mai puternică decît fiecare din cei doi acizi, consideraţi separat. Astfel, apa regală atacă uşor aurul şi platina, care nu sînt atacate nici de acidul azotic şi nici de acidul clorhidric. Reacţiile care au loc sînt următoarele :

$$HNO_3 + 3\ HCl + Au = AuCl_3 + NO + 2\ H_2O$$

$$4\ HNO_3 + 12\ HCl + 3\ Pt = 3\ PtCl_4 + 4\ NO + 8\ H_2O$$

Constituţia acidului azotic poate fi exprimată prin următoarea formulă de structură :



Azotaţii (nitraţii). Sărurile acidului azotic se numesc azotaţi sau nitraţi. Ele se obţin în mod obişnuit prin acţiunea acidului azotic asupra metalelor, a hidroxizilor sau a carbonaţilor :

$$2\ HNO_3 + Fe = Fe(NO_3)_2 + H_2$$

$$HNO_3 + NaOH = NaNO_3 + H_2O$$

$$2\ HNO_3 + CaCO_3 = Ca(NO_3)_2 + H_2CO_3$$

Nitraţii sînt substanţe uşor solubile în apă ; unii din ei sînt higroscopici, ca de exemplu azotatul de sodiu sau azotatul de amoniu. Azotaţii metalelor bi- şi trivalente conţin de obicei în molecula lor apă de cristalizare.

Prin încălzire la temperatura lor de topire, azotaţii se descompun, dînd naştere la nitriţi, bioxid de azot, oxizi metalici sau metale :

$$2\ NaNO_3 = O_2 + 2\ NaNO_2$$

$$2\ Pb(NO_3)_2 = O_2 + 4\ NO_2 + 2\ PbO$$

$$2\ AgNO_3 = O_2 + 2\ NO_2 + 2\ Ag$$

În toate aceste cazuri se dezvoltă oxigen.

Desfăşurarea diferită a procesului de descompunere a azotaţilor la încălzire este determinată de stabilitatea diferită a azotaţilor şi a oxizilor respectivi la diferite temperaturi.

Din cauza uşurinţei cu care cedează oxigenul la temperaturi ridicate, azotaţii formează agenţi oxidanţi puternici. Din această cauză, amestecul azotaţilor cu substanţe inflamabile arde extrem de repede. Pe această comportare se bazează folosirea azotaţilor în pirotehnie şi la prepararea pulberii şi a explozivilor. Pulberea de exemplu reprezintă un amestec de azotat de potasiu, cărbune şi sulf, făcut aproximativ în proporţie de 2 părţi azotat de potasiu, 3 părţi carbon şi 1 parte sulf. În general însă, această proporţie variază cu diferitele calităţi de pulbere.

Scanned with OKEN Scanner

Acțiunea explozivă a pulberii se datorește oxidării cărbunelui și sulfului pe seama oxigenului dezvoltat din azotatul de potasiu, care determină astfel formarea unui mare volum de gaze, într-o reacție exotermă ce se petrece cu mare iuțeală.

În practică se face o deosebire între pulbere și explozivi; pulberile sînt folosite pentru lansarea proiectilelor, pe cînd explozivii sînt folosiți pentru spargerea obuzelor sau a bombelor care conțin acești explozivi.

Întrebuințările acidului azotic și ale azotaților. Acidul azotic are numeroase întrebuințări în tehnică, la fabricarea acidului sulfuric după procedeul camerelor de plumb, la fabricarea azotaților, folosiți mai ales ca îngrășăminte (îndeosebi a azotatului de calciu și a azotatului de amoniu), la fabricarea explozivilor (nitroglicerina, trotilul și acidul picric), a materiilor colorante, a materiilor plastice, a lacurilor de celuloză, a produselor farmaceutice, la dizolvarea metalelor etc. Azotații sînt utilizați ca îngrășăminte agricole, la fabricarea prafului de pușcă și ca substanțe oxidante.

COMPUȘII AZOTULUI IMPORTANȚI DIN PUNCT DE VEDERE AGRICOL

Am văzut la studiul fenomenelor de osmoză că plantele sintetizează cu ajutorul substanțelor minerale materia organică necesară pentru obținerea protoplasmei celulare și deci pentru creșterea și dezvoltarea lor. Acest fenomen poartă numele de nutriție. Plantele au deci o nutriție minerală; ele își iau hrana din lumea minerală și anume:

a) bioxidul de carbon din aerul atmosferic;

b) apa și sărurile minerale din sol.

Sărurile minerale care se găsesc în solul arabil, necesare nutriției plantelor, sînt următoarele: sărurile de amoniu, azotații și fosfații de potasiu, calciu, magneziu, fier etc.

Dintre diferitele elemente chimice absorbite de plante sub formă de săruri din sol, numai unele sînt indispensabile nutriției și deci dezvoltării plantelor și anume azotul, fosforul, sulful, potasiul, calciul, magneziul și fierul. Aceste elemente — alături de carbon, care este absorbit ca bioxid de carbon din atmosferă și alături de hidrogen și oxigen, care sînt absorbite ca apă — sînt strict necesare nutriției plantelor și se numesc *elemente fertilizante*. Prezența lor în solul arabil sub formă de combinații ușor accesibile plantelor asigură obținerea recoltelor. Obținerea recoltelor bogate depinde de proporția elementelor fertilizante în solul arabil. Prin analiză chimică se poate afla cantitatea diferitelor elemente fertilizante în solul arabil. Studiile întreprinse în acest scop au arătat însă că există soluri care deși au un conținut foarte mare în elemente fertilizante, nu sînt totuși în stare să asigure mai mulți ani de-a rîndul recolte mari și de bună calitate. Din această cauză s-a ajuns la concluzia că diferite elemente fertilizante au forme diferite de combinare, unele solubile, pe care planta le poate absorbi și asimila în cantități mari, iar altele greu solubile, pe care planta nu le poate folosi pentru nevoile ei imediate decît în măsură insu-

Scanned with OKEN Scanner

ficientă. Plantele se hrănesc bine cu formele solubile şi numai în cazul cînd solul are cantităţi suficiente din aceste forme solubile, el poate asigura recolte mari. Formele greu solubile ale elementelor fertilizante constituie rezerva solului, care cu timpul se pot transforma în forme solubile; ritmul acestui proces de solubilizare este însă prea lent pentru a pune în mod util la dispoziţia plantelor cantităţi suficiente de elemente fertilizante solubile, care să asigure în fiecare an obţinerea de recolte mari şi de bună calitate.

Elementele fertilizante ale solului, de care planta are nevoie în cantitate mai mare, sînt: azotul, fosforul, potasiul şi uneori calciul. Solul nu are prin urmare totdeuna aceste cantităţi sau în orice caz el le poate pierde în urma culturilor repetate. Din această cauză, el se istoveşte în elemente nutrive; spunem că fertilitatea lui scade în urma culturilor repetate.

De aici a izvorît necesitatea folosirii îngrăşămintelor, adică a substanţelor chimice solubile sau în tot cazul imediat asimilabile de către plante, care pot asigura fertilitatea continuă a unui sol, rezolvînd în acelaşi timp şi problema ridicării producţiei la hectar.

Folosirea îngrăşămintelor are o importanţă ce nu poate fi înţeleasă şi apreciată la justa ei valoare — ne spune marele învăţat rus P r i a n i ş n i k o v — decît numai după ce efortul depus pentru ridicarea producţiei şi-a atins scopul.

Problema producţiei la hectar în agricultură marchează pe plan istoric trei etape.

1. Etapa agriculturii feudale, înapoiate, în care producţia agricolă ajungea pînă la 700 kg la hectar.

2. Etapa agriculturii ştiinţifice, în care producţia agricolă poate fi ridicată la 1 000—2 000 kg la hectar, după natura solului şi dacă se aplică o agrotehnică superioară.

3. Etapa folosirii îngrăşămintelor, care poate mări producţia la circa 3 000 kg la hectar. Această ultimă etapă devine probabilă numai după ce industria chimică va pune la dispoziţia agriculturii mari cantităţi de azot tehnic sau de fosfor şi potasiu sub formă de îngrăşămînt. În acest scop este necesară crearea unei puternice industrii chimice în general şi a unei industrii a îngrăşămintelor în special, care nu sînt posibile decît prin electrificarea ţării, deoarece funcţionarea acestor industrii chimice nu este posibilă dacă nu folosim, după cum am văzut, cuptoare electrice sau temperaturi mari date de curentul electric.

Folosirea îngrăşămintelor determină nu numai menţinerea fertilităţii solului — pierdută în urma culturilor repetate — ea poate în acelaşi timp să modifice această fertilitate.

Dacă folosim îngrăşămintele în cantitate mare pe solurile secătuite şi epuizate, fertilitatea solului poate fi menţinută la un nivel ridicat. Prin folosirea îngrăşămintelor se poate deci modifica fertilitatea solului.

Prin îngrăşăminte se înţeleg deci, astfel după cum am văzut mai sus, substanţe chimice care pot hrăni plantele şi a căror proprietate esenţială este că sînt în cea mai mare parte solubile sau uşor de solubilizat, deci asimilabile imediat de către plante.

Scanned with OKEN Scanner

Din cauză că elementele care trebuie date solului sînt mai ales azotul, fosforul şi potasiul, avem trei tipuri principale de îngrăşăminte : azotate, fosfatice şi potasice.

Pentru a putea fi folosite cu succes, îngrăşămintele acestea trebuie cunoscute. În acest scop studiem în cele ce urmează, compuşii amoniacali, cei generatori de amoniac şi compuşii nitrici, importanţi ca îngrăşăminte chimice.

COMPUŞII AMONIACALI

Printre elementele nutritive de care planta are nevoie spre a se dezvolta, azotul ocupă un loc de frunte. Cum însă plantele nu pot asimila direct azotul atmosferic, ele sînt nevoite să-l ia aproape în întregime din sol, sub formă de combinaţii. Din această cauză agricultorul este obligat să dea solului, sub formă de îngrăşăminte, acei compuşi ai azotului care pot să servească la nutriţia plantelor. Printre aceşti compuşi, sărurile de amoniu prezintă o deosebită importanţă ca izvor de azot în agricultură, iar dintre ele mai importante din acest punct de vedere sînt : sulfatul de amoniu, clorura de amoniu şi fosfatul de amoniu. Se mai întrebuinţează de asemenea ca îngrăşămînt „amoniacul crud", obţinut la purificarea produselor volatile de distilare uscată a cărbunilor de pămînt.

Sulfatul de amoniu se găseşte în natură în vecinătatea unor vulcani şi se prezintă în stare pură ca o pulbere cristalină, albă, de constituţia $(NH_4)_2SO_4$, cu densitatea 1,76, solubil în apă (100 părţi apă dizolvă cam 75 părţi sare la temperatura de 10 —20°) şi cu un conţinut în azot de 21,21 %(sau în amoniac de 25,75 %). Sulfatul de amoniu industrial este însă de obicei colorat în verde sau brun, din cauza impurităţilor, în care caz conţinutul său în azot scade chiar pînă la 19 %. Una din impurităţile cele mai vătămătoare pentru viaţa plantelor este sulfocianatul de amoniu NH_4SCN (rodanură de amoniu), a cărui prezenţă în sulfatul de amoniu întrebuinţat în agricultură trebuie evitată.

În industrie, sulfatul de amoniu se obţine fie captînd în acid sulfuric (de densitatea 1,4) amoniacul liber dezvoltat prin tratarea cu var a apelor amoniacale, rezultate la distilarea uscată a materiilor de origine animală şi vegetală, fie prin neutralizarea cu amoniac gazos, sintetic, a soluţiilor de acid sulfuric. Sarea astfel preparată se separă în stare cristalină şi se scurge din apele-mamă, de obicei prin centrifugare. Astfel scurs, sulfatul de amoniu mai conţine încă 2—3 % apă, din care cauză este supus uneori unei uscări ulterioare prin căldură ; uscat, el mai conţine mici cantităţi de acid sulfuric liber, de aceea nu este pus imediat în saci.

Uneori, amoniacul sintetic nu este neuralizat cu acid sulfuric, şi cu acid carbonic, obţinîndu-se astfel mai întîi carbonatul de amoniu, care se tratează apoi cu un terci de sulfat de calciu, obţinut prin măcinarea gipsului ; în aceste condiţii, carbonatul de amoniu se transformă în sulfat de amoniu :

$$(NH_4)_2\ CO_3 + CaSO_4 = CaCO_3 + (NH_4)_2SO_4$$

Carbonatul de calciu format, care este insolubil, se filtrează de soluția de sulfat de amoniu, iar acesta din urmă, prin concentrare și cristalizare, dă un sulfat de amoniu pur.

Bicarbonatul de amoniu. Spre a evita importul de pirită, necesar pentru obținerea acidului sulfuric întrebuințat la fixarea amoniacului, unele uzine fixează amoniacul sub formă de bicarbonat de amoniu.

Operația se realizează la temperatura de 80°, provocînd o reacție între produsele gazoase corespunzătoare (bioxid de carbon și amoniac) sau saturînd cu bioxid de carbon soluția apoasă a amoniacului :

$$H_2O + CO_2 + NH_3 = NH_4HCO_3$$

În stare pură, bicarbonatul de amoniu reprezintă o masă cristalină, albă, solubilă în apă, dar greu de conservat, deoarece este volatil și pierde deci amoniac, mai ales în aer umed și la căldură. Conținutul în azot al sării pure este de 17,72%, produsele industriale însă conțin azot mai puțin.

Clorura de amoniu NH_4Cl, numită și țipirig, se găsește în natură în vecinătatea vulcanilor și se prezintă, cînd este pură, în cristale albe, solubile în apă, cu un conținut în azot de 26,7 % (sau în amoniac de 31,80%), care în produsele industriale scade de obicei pînă la 25% azot.

În industrie, ea se obține de obicei ca produs secundar la fabricarea carbonatului de sodiu (sodei), care constă în descompunerea la rece și în soluție a bicarbonatului de amoniu cu clorura de sodiu, conform reacției :

$$NH_4HCO_3 + NaCl = NaHCO_3 + NH_4Cl$$

Bicarbonatul de sodiu, puțin solubil, se depune și servește apoi la fabricarea sodei, iar clorura de amoniu se poate separa prin concentrarea și cristalizarea soluțiilor, sau poate servi la recuperarea amoniacului. Deoarece însă aceste recuperări ale amoniacului cer cheltuieli mari, clorura de amoniu este separată și livrată pentru a fi folosită ca îngrășămînt amoniacal, cu același efect aproape ca și sulfatul de amoniu. Clorura de amoniu se mai poate obține în industrie și saturînd soluțiile diluate de acid clorhidric cu amoniacul obținut în uzinele de distilare uscată a cărbunelui sau prin sinteză.

Azotatul de amoniu NH_4NO_3 se găsește în aer în cantități mici, unde s-a format prin acțiunea descărcărilor electrice asupra azotului, oxigenului și vaporilor de apă din atmosferă. În stare pură, se prezintă sub formă de cristale anhidre, cu densitatea de 1,70, higroscopice și foarte solubile în apă. Conținutul său în azot este de 35%, deci foarte mare, astfel că această substanță ar reprezenta un îngrășămînt excelent, cu atît mai mult cu cît azotul se găsește atît sub formă amoniacală, cît și nitrică, direct asimilabilă de plante ; extrema lui higroscopicitate îl face însă greu de manipulat.

În industrie, azotatul de amoniu se prepară de obicei neutralizînd cu acid azotic soluții bine răcite de amoniac sau carbonat de amoniu :

$$HNO_3 + NH_3 = NH_4NO_3$$

$$2\ HNO_3 + (NH_4)_2CO_3 = 2\ NH_4NO_3 + CO_2 + H_2O$$

Soluțiile de azotat de amoniu, concentrate prin evaporare, depun apoi sarea în stare cristalină.

Această sare nu se folosește de obicei în agricultură ca atare. Se cunosc însă săruri duble, stabile și nehigroscopice, ale azotatului de amoniu cu sulfatul de amoniu sau cu clorura de potasiu — ca $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2NH_4NO_3$ și $KCl \cdot NH_4NO_3$ — al căror amestec constituie așa-numitul sulfonitrat.

Fosfatul de amoniu. Se cunosc doi fosfați de amoniu, fosfatul monoamoniacal și cel diamoniacal, $NH_4H_2PO_4$ și $(NH_4)_2HPO_4$; ambele substanțe sînt cristaline, albe, stabile la aer și față de umiditate, solubile în apă.

În stare pură, fosfatul monoamoniacal conține 12,16% azot și o cantitate de fosfor corespunzătoare la 61,72% anhidridă fosforică P_2O_5, iar cel diamoniacal conține 21,20% azot și 53,76% anhidridă fosforică. Ambele aceste substanțe sînt îngrășăminte chimice compuse, pentru că ele conțin nu numai azot, ci și fosfor, care și el este necesar plantelor. Acești fosfați se pot obține de exemplu tratînd cu cantitatea necesară de amoniac gazos sau dizolvat, sau cu o cantitate echivalentă de carbonat de amoniu, o cantitate echivalentă de acid fosforic H_3PO_4.

Amoniacul crud. Așa cum am văzut în studiul fabricării amoniacului prin distilarea uscată a cărbunilor de pămînt, amoniacul crud este un produs secundar al fabricării gazului de iluminat și anume este masa solidă de purificare finală a acestui gaz, constituită dintr-un amestec de var, sulfat feros, oxid feric hidratat și rășătură de lemn, îmbogățită în săruri de amoniu, alături de numeroase alte impurități. Amoniacul crud se prezintă ca un produs pulverulent, negru-verzui, cu un miros de gaz de iluminat și cu un conținut în azot, variabil de la 2 la 10%; deoarece el conține și sulfocianați, care sînt toxici pentru plante, întrebuințarea lui ca îngrășămînt cere anumite precauții.

COMPUȘII AZOTAȚI GENERATORI DE AMONIAC

Nu numai sărurile amoniacale pot da solului arabil azotul sub formă de amoniac, ci și unele substanțe azotate care — sub acțiunea umidității solului și a bioxidului de carbon din atmosferă — pot fi generatoare de amoniac sau de compuși cu azot amoniacal; în această categorie de îngrășăminte intră *cianamida calcică*, numită și var-azotul.

Această substanță se obține în industrie prin acțiunea azotului gazos asupra carburii de calciu, cum am văzut în studiul preparării industriale a amoniacului.

Produsul industrial se prezintă ca o masă pulverulentă, de culoare neagră, din cauza cărbunelui pe care-l conține; ea absoarbe destul de ușor umiditatea aerului și trebuie deci păstrată în locuri cît mai uscate. Conținutul ei obișnuit în azot este de 16%.

În sol, cianamida calcică se transformă în carbonat de amoniu, sub acțiunea umidității și a bioxidului de carbon. Această transformare trece prin mai multe faze și anume: mai întîi se formează cianamida liberă,

care apoi dă naştere ureei, iar aceasta din urmă fixînd apa se transformă pe rînd în carbamat şi în carbonat de amoniu :

$$CaCN_2 + H_2O + CO_2 = CaCO_3 + CN_2H_2$$

$$CN_2H_2 + H_2O \longrightarrow O = C(NH_2)_2$$

$$O = C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} \xrightarrow[H_2O]{} O = C\begin{matrix}O-NH_4\\NH_2\end{matrix} + H_2O \longrightarrow O = C\begin{matrix}O-NH_4\\O-NH_4\end{matrix}$$

Acţiunea cianamidei calcice ca îngrăşămînt se datoreşte deci carbonatului de amoniu care ia naştere ulterior.

COMPUŞII NITRICI

Cum am mai amintit, forma sub care azotul este uşor asimilabil de plante este cea nitrică. Ca atare, azotaţii sînt pentru plante un izvor imediat asimilabil, pe cînd compuşii amoniacali sînt în prealabil transformaţi în azotaţi, sub acţiunea bacteriilor nitrificante din solul arabil. Azotaţii reprezintă deci îngrăşăminte agricole foarte preţioase. În acest scop se folosesc cu succes azotaţii de sodiu, potasiu, calciu şi amoniu.

Azotatul de sodiu $NaNO_3$ se găseşte în natură sub formă de zăcăminte considerabile, în cîmpiile din Peru, Bolivia şi îndeosebi în Chile. Mineralul, numit în limba locală „caliche", formează un strat de 0,50—2m, acoperit de obicei de un strat de nisip şi pietre, care este constituit dintr-un amestec conţinînd cam 25% azotat de sodiu, amestecat mai ales cu perclorat de sodiu, iodat de sodiu, cu azotat de potasiu, clorură de sodiu, iodură şi bromură de sodiu, sulfaţi, alcalini şi de calciu, nisip, argilă etc.

Prepararea industrială. Mineralul este fărămiţat şi tratat cu apă fierbinte, care dizolvă mai întîi azotatul de sodiu, pentru a-l putea separa de masa insolubilă. Se obţine astfel o soluţie destul de concentrată, care prin răcire şi şedere separă azotatul de sodiu în stare cristalină. După filtrare şi uscare, masa cristalină se mai spală odată cu apă curată, spre a îndepărta resturile de impurităţi (îndeosebi clorura şi sulfaţii de sodiu), apoi se usucă. Totuşi, azotatul de sodiu astfel purificat mai rămîne încă umed din cauza resturilor de clorură de calciu şi magneziu sau de azotat de calciu şi magneziu pe care le mai conţine. Salpetrul de Chile, astfel preparat, are cam 94,96% azotat de sodiu.

Proprietăţi fizico-chimice. Cînd este pur, azotatul de sodiu se prezintă în cristale romboedrice, incolore, cu densitatea de 2,24, foarte higroscopice; din această cauză, el trebuie păstrat în locuri cît mai uscate şi ferite de umezeală, spre a se evita pierderile datorite delicvescenţei. Solubilitatea sa în apă este foarte mare : pentru a dizolva 1 kg de azotat de sodiu, este nevoie de numai 1,25 l de apă la 15°. Conţinutul în azot al sării pure este de 16,50%, produsele comerciale nu conţin însă decît aproximativ 15% azot.

Azotatul de potasiu KNO_3, numit şi salpetru sau nitru, se găseşte în cantităţi mici în salpetrul de Chile, după cum am văzut, dar el mai formează şi depozite destul de apreciabile la suprafaţa solului în

provincia Bengal, precum şi în provinciile de pe coasta de nord a Indiei şi în regiunea Coloniei Capului în Africa de Sud.

Preparare industrială. Materialul brut care în afară de azotat de potasiu şi de materii pămîntoase mai conţine încă numeroase alte săruri solubile în apă — ca azotaţii de calciu, sodiu şi magneziu, carbonatul de amoniu etc. — este supus unor extracţii repetate, cu cantităţi calculate de apă; leşiile astfel obţinute sînt concentrate prin căldură şi apoi lăsate să se cristalizeze. Salpetrul brut astfel separat conţine pînă la 20% diferite săruri de sodiu, care se pot elimina printr-o nouă cristalizare.

O parte din azotatul de potasiu, întrebuinţat ca îngrăşămînt, se mai obţine încă tratînd cu clorură de potasiu o soluţie de salpetru de Chile:

$$NaNO_3 + KCl \longrightarrow KNO_3 + NaCl$$

Concentrînd prin evaporare amestecul de săruri (clorura de sodiu care este aproape tot atît de solubilă la rece ca şi la cald), acestea se separă în cea mai mare parte în timpul concentrării, iar azotatul de potasiu, mult mai solubil la cald decît la rece, cristalizează prin răcirea soluţiei concentrate şi este separat astfel de clorura de sodiu formată. Sarea brută obţinută conţine încă 5—10% impurităţi.

Proprietăţi fizico-chimice. Azotatul de potasiu pur se prezintă ca o masă cristalină, albă, cu densitatea de 2,10, solubilă în apă, dar nehigroscopică; 100 părţi apă dizolvă la 18° cam 29 părţi sare. Această substanţă este un îngrăşămînt chimic compus, deoarece poate da solului nu numai azotul, ci şi potasiul necesar; sarea pură conţine 13,8% azot şi 46,5% oxid de potasiu, dar ea nu se întrebuinţează ca îngrăşămînt, din cauza preţului ei prea ridicat. Se întrebuinţează în acest scop numai sarea brută, care conţine în general cam 12—13,5% azot şi 41—46% K_2O.

Azotatul de calciu $Ca(NO_3)_2$ în natură, se găseşte în cantităţi reduse, însoţind salpetrul sau salpetrul de Chile.

Preparare industrială. Cum am văzut în studiul fabricării acidului azotic din aer sau amoniac, azotatul de calciu sau salpetrul de Norvegia constituie un produs sintetic, obţinut prin dizolvarea în lapte de var a oxizilor nitroşi, care nu au fost reţinuţi sub formă de acid azotic în turnurile de spălare cu apă. Acidul azotic este şi el transformat mai tîrziu în azotat de calciu, prin tratare cu piatră de var:

$$2\ HNO_3 + CaCO_3 = Ca(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

Soluţia de azotat de calciu astfel obţinută este concentrată prin evaporare pînă la temperatura de 145°; dacă este răcită, această soluţie depune cristale de azotat de calciu de constituţia $Ca(NO_3)_2 \cdot 4\ H_2O$. Această substanţă fiind însă delicvescentă nu se pune în comerţ ca atare, ci este transformată mai întîi în azotat bazic de calciu, mai puţin delicvescent. Pentru aceasta, soluţia concentrată şi fierbinte de azotat de calciu se tratează cu atît var nestins CaO, pînă cînd acesta nu se mai dizolvă; se formează astfel un azotat bazic de calciu, aproape anhidru, cu constituţia $Ca(NO_3)_2 \cdot OCa$*.

* Dacă se tratează cu lapte de var o soluţie concentrată rece de azotat de calciu, se obţine un azotat bazic de constituţia $2Ca(NO_3)_2\ 2\ Ca(OH)_2 \cdot 5\ H_2O$ care pierde apa de cristalizare prin încălzire la 160°.

Proprietăți fizico-chimice. Azotatul de calciu pur, de constituția $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, se prezintă ca o masă cristalină, delicvescentă, cu densitatea 1,8, foarte solubilă în apă; încălzită la 170°, substanța pierde apa de cristalizare. Cum am amintit deja, nu aceasta este sarea întrebuințată ca îngrășămînt în agricultură, ci azotatul bazic, mai mult sau mai puțin pur. Acesta constituie un îngrășămînt compus, datorită azotului nitric (cam 21 %) și calciului pe care-l conține (cam 26 % CaO). Este și el delicvescent și trebuie deci ferit de umiditate.

*

Resursele pentru obținerea îngrășămintelor chimice azotate necesare agriculturii sînt în general următoarele:

— zăcămintele naturale de nitrați;

— sulfatul de amoniu obținut în uzinele de distilare a cărbunilor de pămînt;

— sărurile acidului azotic obținut prin fixarea azotului atmosferic;

— amoniacul obținut prin fixarea azotului atmosferic cu hidrogen;

— cianamida de calciu obținută prin fixarea azotului atmosferic de către carbura de calciu.

Pentru a aprecia prețul de cost al diferitelor îngrășăminte azotate dăm mai jos datele referitoare la cantitatea de energie necesară pentru fixarea a 1 kg azot după diferitele procedee industriale:

— fixarea ca acid azotic după metoda norvegiană ... 55—60 kW/oră;
„ „ amoniac cu hidrogen electrolitic ... 17—18 „
„ „ cianamidă ... 10—11 „
„ „ amoniac (metoda Haber Claude) ... 3—4 „

CICLUL AZOTULUI ÎN NATURĂ

Protoplasma oricărei celule vii este alcătuită din materii albuminoide. Aceste materii organice conțin aproximativ 16—17 % azot. Azotul constituie din această cauză elementul strict indispensabil al oricărei celule vegetale sau animale. Celula, și în general organismul animal și vegetal, este într-un permanent proces de apariție și de dispariție. În acest proces, materia organică se distruge pînă la forme minerale, iar materia minerală se transformă, datorită plantelor verzi, în materie organică. În acest proces neîntrerupt de formare a materiei organice pe seama materiei minerale și invers, azotul circulă luînd diferite forme de combinare chimică.

Creșterea și dezvoltarea plantelor reprezintă procesul formării materiei organice în natură; acest proces este determinat de existența și concentrarea în solul arabil a azotului și a elementelor minerale, ce servesc la nutriția plantelor. Alături de acest proces fundamental de formare a materiei organice în natură are loc și un alt proces, tot biologic, dar opus primului și anume procesul distrugerii materiei organice de către unele organisme.

Scanned with OKEN Scanner

Ambele aceste procese sînt indisolubil şi reciproc legate între ele, constituind împreună un circuit biologic al nutriţiei minerale şi azotate a plantelor.

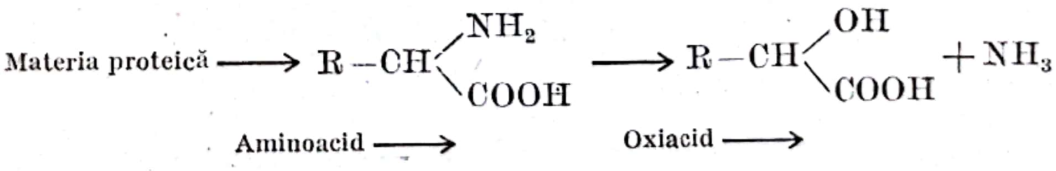
Stabilitatea relativ mică a compuşilor azotului în condiţii ridicate de temperatură şi în prezenţa unui exces de vapori de apă duce la ideea că la formarea scoarţei terestre şi la răcirea ulterioară a acesteia, o mare parte a azotului atmosferic a rămas în stare liberă, elementară. Combinaţile ce conţin azot, ca de exemplu nitriţii, chiar dacă s-au format în cantităţi însemnate, au fost probabil îngropate în straturile profunde ale pămîntului şi izolate astfel de suprafaţă prin imense masive de roci mai uşoare şi mai volatile.

Combinaţii de ale azotului, necesare pentru formarea materiei organice, s-au putut forma pe suprafaţa scoarţei terestre, numai atunci cînd aceasta a ajuns într-un stadiu de răcire ce a putut asigura stabilitatea acestor combinaţii.

Frecventele descărcări electrice în atmosfera caldă şi umedă din îndepărtatele epoci geologice au determinat pe de o parte o disociere parţială a vaporilor de apă în componenţii lor, iar pe de altă parte, o combinare a azotului elementar atmosferic sub formă de oxid de azot ; acesta, trecînd spotan în hipoazotidă, a fost ulterior convertit în acid azotic şi adus apoi de apele de ploaie în sol, unde a fost neutralizat de sărurile existente (de exemplu de carbonaţi) şi convertit astfel în azotaţi. Formarea primei combinaţii a azotului în sol se datoreşte manifestărilor electrice ale atmosferei.

O dată cu dezvoltarea vieţii pe pămînt, azotaţii formaţi au servit ca materia cea mai importantă pentru nutriţia plantelor şi pentru formarea substanţelor albuminoide, care alcătuiesc protoplasma oricărei celule vegetale.

Din plante, materiile proteice trec în organismul animalelor ierbivore, iar de aici în acela al animalelor carnivore. Organismele vegetale şi animale, după moartea lor, precum şi produsele de transformare a acestora din urmă, şi anume produsele de dezasimilare normală a organismului animal — materiile fecale şi urina — sînt restituite solului, ca materii organice azotate. Acestea, sub acţiunea anumitor microorganisme (mai ales a bacteriilor de putrefacţie), suferă un proces de degradare biochimică, liberînd azotul sub formă amoniacală, care este fixat apoi ca săruri de amoniu :



Combinaţiile amoniacale ale azotului, rezultate din transformarea biochimică a materiilor organice azotate, sînt apoi asimilate de către plante, mai ales după o prealabilă convertire a azotului amoniacal în azot nitric ; această convertire are loc în urma unui fenomen de oxidare, provocat — după V i n o g r a d s k i — de două specii de microorganisme ce trăiesc

în sol şi care poartă numele de bacterii nitrificante. Acest proces de convertire a azotului amoniacal în azot nitric, în solul arabil, poartă numele de nitrificare.

Procesul nitrificării, care are loc în solul arabil, este un proces de oxidare a amoniacului şi a sărurilor de amoniu pe seama oxigenului atmosferic ; din punct de vedere fiziologic, el reprezintă un proces respirator, adică un proces chimic exoterm, care asigură organismului energia necesară întreţinerii vieţii. Nitrozobacteriile provoacă oxidarea amoniacului numai pînă la acidul azotos :

$$2\ NH_3 + 3\ O_2 \longrightarrow 2\ HNO_2 + 2\ H_2O$$

Nitrobacteriile provoacă oxidarea mai departe a acidului azotos pînă în acidul azotic :

$$2\ HNO_2 + O_2 \longrightarrow 2\ HNO_3$$

Acidul azotic format în procesul nitrificării este neutralizat şi transformat în azotaţi, sub acţiunea carbonaţilor prezenţi în sol :

$$2\ HNO_3 + CaCO_3 \longrightarrow Ca(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

Azotaţii sînt apoi asimilaţi de plante şi transformaţi din nou în materie organică azotată, închizîndu-se astfel ciclul transformărilor pe care le suferă azotul în sistemul sol-plantă-animal (fig. 31).

Dar în această transformare a azotului mineral în azot organic şi invers intervin fenomene care scot o parte a azotului din ciclul transformărilor date mai sus. Aşa, de exemplu, atît în fenomenele de putrefacţie a materiilor organice cu formare de amoniac, cît şi în fenomenele de nitrificare, asistăm la pierderi în azot, care se elimină totdeauna în atmosferă, sub formă de azot elementar. De asemenea, în fenomenele de ardere, de combustie a materiei organice azotate, cum sînt incendiile, care duc la arderea completă a materiilor lemnoase, precum şi în fenomenele de combustie naturală, asistăm la o eliminare a azotului sub formă elementară.

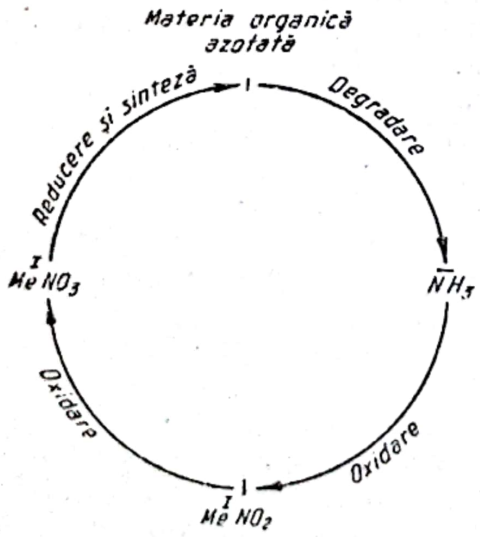


Fig. 31 — Ciclul azotului în natură

Pierderile în azot sub formă elementară, provocate de unele fenomene de combustie naturală, sînt datorite aşa-numitelor bacterii denitrificante ce trăiesc în sol şi care îşi procură energia calorică necesară întreţinerii vieţii în urma unor fenomene de ardere a materiei organice cu ajutorul oxigenului din nitraţii ce se găsesc în sol :

$$\underset{\text{Materie organică}}{5\,C} + 4\,KNO_3 \longrightarrow 2\,K_2CO_3 + 3\,CO_2 + 2\,N_2$$

Activitatea acestor bacterii denitrificante are drept rezultat convertirea azotului nitric din sol în azot elementar, care este astfel pierdut pentru seria de

transformări ciclice date mai sus. Fenomenele de denitrificare ce au loc în natură reprezintă deci pierderi destul de importante în azotul care urmează ciclul transformărilor între sol, plantă și animal.

Aceste pierderi sînt însă compensate în mod natural pe două căi deosebite și anume prin acțiunea descărcărilor electrice și prin activitatea unor microorganisme. Astfel cum am văzut, prin acțiunea descărcărilor electrice ce au loc în mod natural în atmosferă, se formează compuși oxigenați ai azotului, care ajung pînă la urmă în sol sub formă de nitrați. S-a stabilit pe această cale că în solul arabil intră anual aproximativ 15 kg de azot la hectar, combinat sub formă nitrică, adică sub forma cea mai asimilabilă de către plante.

Un al doilea mod de îmbogățire a solului în azot combinat este datorit activității unor microorganisme. Într-adevăr, unele microorganisme sînt capabile să fixeze azotul elementar din atmosferă și să-l transforme în materie organică azotată. Aceste microorganisme sînt așa-numitele *bacterii fixatoare de azot*, care trăiesc în solul arabil. Mecanismul chimic de fixare a azotului elementar de către aceste microorganisme nu este încă bine lămurit, dar se admite cu mare probabilitate că azotul elementar se fixează prin transformare prealabilă în amoniac cu ajutorul hidrogenului rezultat din descompunerea apei, iar amoniacul astfel format este convertit apoi în materie organică azotată.

Microorganismele care trăiesc în solul arabil pot fixa azotul atmosferic cînd temperatura este convenabilă (10 — 40°), adică în timpul verii și cînd solul are umiditatea și aerul necesar pentru a-și putea procura azotul elementar.

După moartea acestor bacterii fixatoare de azot (*Clostridium pasteurianum*, *Azotobacter chroococcum*, *Azotobacter argilis*), solul se îmbogățește în materie organică azotată. Pentru dezvoltarea și multiplicarea bacteriilor fixatoare de azot mai este încă nevoie de materie organică. Din această cauză, ori de cîte ori solul arabil, mai ales cel sărac în materie organică (în humus), este tratat cu gunoi de grajd — cu bălegar — cantitatea de azot din sol se mărește, datorită nu numai materiei organice din bălegar, ci și fixării azotului atmosferic de către bacteriile a căror dezvoltare este prielnică în mediul organic format prin gunoire.

De asemenea în sol se găsesc alge și mușchi, care pot fixa azotul elementar atmosferic. Această fixare este posibilă datorită faptului că algele se asociază simbiotic cu unele bacterii. În aceste condiții, bacteriile fixatoare de azot sînt hrănite de algele verzi, care fabrică materia organică hidrocarbonată.

Asemănător algelor și mușchilor se comportă și plantele leguminoase. Acestea, datorită bacteriilor cu care trăiesc în simbioză, fixează azotul elementar atmosferic, îmbogățind solul arabil în materie organică azotată. În cazul lucernei, de exemplu, cantitatea de azot pe care această plantă o poate lăsa pe 1 hectar este pînă la 350 kg.

Fixarea azotului elementar de către microorganisme în solul arabil, mai ales prin cultura leguminoaselor, are o mare importanță agricolă. Într-adevăr, în țările agricole, cea mai mare parte din suprafața arabilă este folosită pentru cultura cerealelor. Din această cauză, solul se secă-

Scanned with OKEN Scanner

tuieşte în acele elemente chimice, pe care recoltele le extrag în cantitate mare ; între aceste elemente se găseşte şi azotul. În urma culturilor repetate, solul şi pierde deci capacitatea lui de producţie — pierde fertilitatea sa.

Pentru restabilirea fertilităţii azotate a solului — alături de folosirea îngrăşămintelor de tot felul — fixarea spontană a azotului elementar atmosferic de către microorganisme şi cultura leguminoaselor joacă un rol foarte important. După N. A. Prianişnikov, microorganismele fixatoare de azot aduc solului anual cîte 14 kg de azot la hectar.

Aceste cantităţi sînt însă insuficiente pentru a restabili fertilitatea azotată a solului. Circa 60% din azotul extras din sol de o recoltă poate fi acoperit, dacă se foloseşte o agrotehnică superioară, cu azotul pe care-l aduce bălegarul şi acela fixat în mod spontan de microorganisme (azotobacter). Restul de 40% din acest azot este acoperit de rezervele în azot ale solului, care nu sînt nelimitate. Din această cauză, restabilirea fertilităţii azotate a solului şi rezolvarea ridicării producţiei la hectar nu se pot baza pe rezervele în azot ale solului arabil, ci pe cultura leguminoaselor (pe azotul biologic) şi pe folosirea îngrăşămintelor chimice (pe azotul tehnic).

Cultura leguminoaselor constituie deci un factor important pentru acoperirea deficitului în azot pe care îl are solul arabil în urma culturilor repetate.

Lărgirea suprafeţelor de cultură a trifoiului, lucernei şi a altor leguminoase constituie unul din cele mai bune mijloace pentru restabilirea fertilităţii azotate a solului. Într-adevăr, 1 milion de hectare cultivate cu trifoi şi lucernă pot da anual solului pînă la 350 000 tone de azot, adică o cantitate de azot ce este extrasă din sol de circa 10 milioane de hectare de cereale (grîu, orz, ovăz, secară), cu o producţie medie de 1 500 kg la hectar.

Cultura leguminoaselor pe 10% din suprafaţa arabilă poate acoperi deci deficitul lăsat de o recoltă, dacă se foloseşte o agrotehnică superioară şi îngrăşăminte.

Dar azotul biologic — care constituie un izvor ieftin — nu este transportabil ; el este bun pentru necesităţile locale, neputînd fi însă mobilizat şi trimis în regiunile unde el lipseşte. Deci cultura leguminoaselor trebuie efectuată într-un anumit regim de rotaţie a culturilor.

FOSFORUL P

Stare naturală. Fosforul se găseşte în regnurile mineral, animal şi vegetal, numai combinat, sub formă de fosfaţi.

În regnul mineral, el se găseşte aproape în toate rocile eruptive, sub formă de apatit — un mineral compus din fosfat de calciu şi fluorură, clorură sau iodură de calciu $3\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ — apoi sub formă de piromorfit $3\,Pb_3(PO_4)_2 \cdot PbCl_2$, precum şi sub formă de fosfaţi de aluminiu, fier, magneziu, cum sînt vivianitul $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, gibsitul $AlPO_4 \cdot 4H_2O$ etc. Prin descompunerea apatitei sub acţiunea agenţilor naturali (apă, bioxid de carbon), iau naştere fosforitele, care sînt fosfaţi naturali, ce formează mineralele de natură secundară şi al căror component principal este fosfatul

tricalcic $Ca_3(PO_4)_2$. Tot sub formă de fosfat de calciu, fosforul se mai găseşte în zăcămintele numite guanouri şi coprolite, formate altădată prin acumularea materiilor organice de origine animală (excrementele păsărilor, corpul sau oasele mamiferelor, animalelor marine, ale păsărilor etc.). Ele conţin totdeauna fosfor şi adeseori şi azot.

În regnul animal, fosforul intervine ca un component esenţial în oase, în dinţi, în sistemul nervos, în nucleul celulelor în lapte, sînge, ţesutul cerebral, sub formă de fosfat de calciu şi fosfat de magneziu. Tot în corpul animalelor se găsesc şi anumite grăsimi de alcătuire complicată, care conţin fosfor (ca lecitinele, cefalinele şi sfingozinele), precum şi combinaţii zaharo-fosforice, care intră în alcătuirea nucleului celulelor (ca acizi nuclenici).

În sfîrşit, fosforul se găseşte şi în regnul vegetal, fie sub formă de fosfaţi simpli, fie sub formă de grăsimi complexe (ca lecitinele), intrînd în alcătuirea protoplasmei celulare, în cantităţi mai mari mai ales în seminţe.

În cantităţi mici se găseşte în toate solurile arabile, fiind un element indispensabil în nutriţia plantelor, în apa de mare şi în cenuşa plantelor.

Preparare. Fosforul se prepară încălzind în cuptorul electric — în absenţa aerului — un amestec de fosfat tricalcic cu silice şi cărbune. Silicea, care este o anhidridă, înlocuieşte anhidrida fosforică din fosfatul tricalcic şi dă naştere silicatului de calciu, iar anhidrida fosforică, astfel eliberată, este redusă de cărbune, la temperatura cuptorului electric, adică :

$$2\ Ca_3(PO_4)_2 + 6\ SiO_2 + 10\ C = 6\ CaSiO_3 + 10\ CO + P_4$$

Fosforul dezvoltat sub formă de vapori se condensează sub apă şi apoi topit este turnat ca bastoane.

Oasele servesc şi ele ca materie primă pentru obţinerea fosforului [1]. În acest scop, ele sînt mai întîi degresate [2], apoi tratate cu acid clorhidric [3], care dizolvă fosfatul tricalcic, transformîndu-l în fosfat monocalcic.

Din soluţia astfel obţinută, care mai conţine şi alţi componenţi minerali ai oaselor, acidul fosforic se separă mai întîi ca fosfat bicalcic $CaHPO_4$, insolubil, prin tratare cu lapte de var. Se filtrează, fosfatul bicalcic separîndu-se astfel de restul soluţiei. Fosfatul bicalcic se tratează apoi cu acid sulfuric, care pune în libertate acidul fosforic. După concentrare, acidul

---

[1] Oasele sînt formate din componenţi minerali (apa), fosfat tricalcic $Ca_3(PO_4)_2$, fosfat de magneziu $Mg_3(PO_4)_2$, carbonat de calciu $CaCO_3$ etc. şi din componenţi organici (grăsime şi oseină).

[2] Degresarea oaselor se poate face fie pe cale fizică, supunîndu-le acţiunii apei în fierbere sau vaporilor de apă, fie pe cale chimică, prin extracţie cu diferiţi dizolvanţi (benzină, sulfură de carbon, eter de petrol, tetraclorură de carbon etc.). Extracţia grăsimii cu dizolvanţi are avantajul, faţă de extracţia cu apă sau vapori, de a conserva oseina din oase, dizolvanţii neavînd asupra ei nici o influenţă.

[3] Acidul dizolvă materia minerală din oase, iar substanţa organică (oseina) rămîne insolubilă şi menţine forma oaselor. Oseina separată este spălată şi transformată în gelatină. Această transformare se face prin dizolvarea osinei în apă fierbinte, sub presiune; prin răcire, soluţia de oseină se prinde ca o piftie şi se găseşte în comerţ sub numele de gelatină.

Scanned with OKEN Scanner

fosforic este redus cu cărbune, la o temperatură înaltă, dînd fosfor, conform reacțiilor :

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4\ HCl = 2\ CaCl_2 + Ca(PO_4H_2)_2 + \text{oseină}$$

$$Ca(PO_4H_2)_2 + CaO = H_2O + 2\ CaHPO_4$$

$$CaHPO_4 + H_2SO_4 = H_3PO_4 + CaSO_4$$

$$4\ H_3PO_4 + 16\ C = 16\ CO + 6\ H_2 + P_4$$

Preparările de mai sus se sprijină din punct de vedere tehnic pe diferențele de solubilitate dintre cei trei fosfați de calciu, astfel :

$Ca_3(P_4O)_2$ — fosfatul tricalcic este foarte greu solubil în apă ;

$CaHCO_4$ — fosfatul bicalcic este greu solubil în apă ;

$Ca(H_2PO_4)_2$ — fosfatul monocalcic este solubil în apă.

În felul acesta se obține fosforul alb.

Proprietăți fizice. Fosforul este un element solid la temperatura ordinară, cu molecula tetraatomică și care se cunoaște sub forma a diferite stări alotropice : fosfor alb, fosfor roșu, fosfor violet, fosfor negru etc.

Fosforul roșu se formează prin încălzirea fosforului alb, în absența aerului, la temperatura de 280° ; fosforul negru ia naștere din fosforul alb, prin încălzirea acestuia la 200°, sub o presiune de 12 000 atmosfere ; iar fosforul violet se obține din fosforul alb, prin dizolvarea acestuia în plumb sau bismut topit.

Proprietățile acestor patru forme alotropice ale fosforului sînt foarte diferite.

Astfel, fosforul alb se topește la 44,1°, iar cel roșu se volatilizează la încălzire puternică.

Fosforul alb se aprinde la 60°, cel roșu pe la 400°, fosforul violet pe la 430—440°, iar fosforul negru nu se aprinde în aer.

Transformarea fosforului alb în fosfor roșu este ireversibilă, adică o dată obținut fosforul roșu din cel alb, nu se mai poate ajunge de la fosforul roșu la fosforul alb.

Se spune că fosforul alb și fosforul roșu sînt monotrope, întrucît transformarea se produce într-un singur sens.

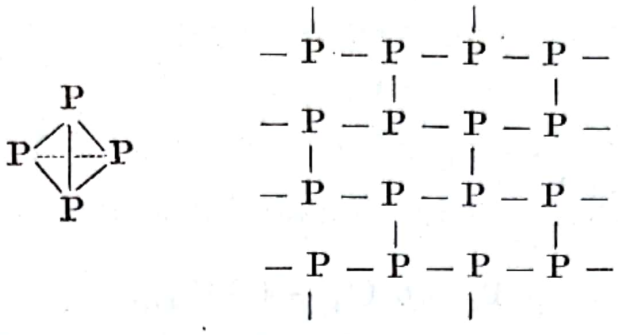
Fosforul alb cristalizează în sistemul cubic, fosforul roșu în sistemul monoclinic ; primul este toxic și foarte solubil în sulfura de carbon, benzen, xilen, alcool, eter etc., iar al doilea este inofensiv și complet insolubil.

Sub 10°, fosforul alb este casant, iar între 10 și 20°, el este moale ; în aer, fosforul alb devine galben.

Pînă la 1 000°, molecula fosforului este tetraatomică, peste 1 700°, molecula este biatomică și numai peste 2 000° fosforul are molecule monoatomice.

Scanned with OKEN Scanner

Molecula de fosfor alb are structura unui tetraedru ; structura moleculară a fosforului roşu este macromoleculară, atomii de fosfor fiind aşezaţi astfel :



Fosfor alb Fosfor roşu

Fosforul alb se păstrează în apă, spre a-l feri de aprindere, iar tăierea lui se face sub apă.

Fosforul alb emite vapori chiar la temperatura camerei, producînd lumină. Lumina produsă este datorită unei oxidări lente a fosforului cu ajutorul oxigenului din aer ; se pune în acest caz în libertate nu numai energie calorică (cum se întîmplă în mod obişnuit), ci şi energie luminoasă. Deci reacţia de oxidare a fosforului poate fi exprimată astfel :

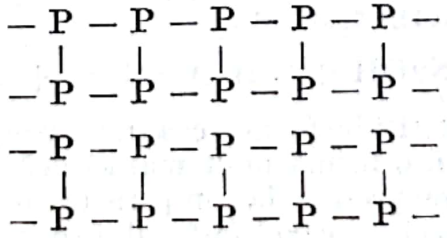
$$P_4 + 5\ O_2 = 2\ P_2O_5 + E + Q$$

E fiind energia luminoasă şi Q energia calorică. Proprietatea aceasta pe care o au unele substanţe de a degaja lumină în procesele de ardere poartă numele de chemiluminiscenţă [1].

Fosforul roşu nu prezintă chemiluminiscenţă în aer sau oxigen, ci numai în ozon.

Fosforul negru are un aspect metalic, asemănîndu-se cu grafitul, fiind gras la pipăit şi conducînd căldura şi electricitatea. Are densitatea cea mai mare dintre toate varietăţile de fosfor.

Structura fosforului negru este tot macromoleculară, cîte doi atomi unindu-se între ei covalent, a treia valenţă fiind satisfăcută de atomul din planul vecin, formînd deci numeroase straturi paralele, compuse din cîte două planuri, astfel :



[1] Fenomenul de chemiluminiscenţă se observă şi la oxidarea unor substanţe organice şi în procesele de ardere lentă internă a unor animale, cum sînt licuricii.

Proprietăți chimice. În combinațiile sale, fosforul este trivalent sau pentavalent. Principalele sale comportări chimice sînt :

Fosforul arde în aer sau oxigen, dînd anhidrida fosforică sau fosforoasă, conform reacției :

$$P_4 + 3\ O_2 = 2\ P_2O_3$$

$$P_4 + 5\ O_2 = 2\ P_2O_5$$

Arderea fosforului alb se poate produce chiar la temperatura camerei, cînd acesta este fin divizat.

Încălzit cu clor, fosforul dă naștere mai întîi triclorurii de fosfor, un lichid incolor :

$$P_4 + 6\ Cl_2 = 4\ PCl_3$$

Încălzind fosforul cu un exces de clor se formează pentaclorura de fosfor, o substanță solidă și gălbuie :

$$P_4 + 10\ Cl_2 = 4\ PCl_5$$

Se cunosc și celelalte halogenuri de fosfor, cu excepția pentaiodurii de fosfor. Aceste combinații halogenate ale fosforului sînt exoterme și deci stabile.

Caracterul electropozitiv al fosforului fiind mult mai pronunțat decît în cazul halogenilor și al elementelor din familia oxigenului, afinitatea sa pentru oxigen, și alte elemente electronegative este mai pronunțată.

Fosforul dă combinații și cu elemente foarte electropozitive ; astfel avem fosfurile ionice ; ele hidrolizează cu apa, așa cum este cazul fosfurei de calciu :

$$Ca_3P_2 + 6\ H_2O = 3\ Ca(OH)_2 + 2\ PH_3$$

Se cunosc și fosfuri greu solubile, asemănătoare aliajelor, cum sînt fosfurile de cupru Cu_2P, Cu_3P, Cu_4P, în care raportul dintre elemente nu se satisface stoichiometric.

Fosforul alb reacționează cu acidul azotic sau cu vaporii de apă pe la 500°, dînd acid fosforic, astfel :

$$3\ P + 5\ HNO_3 + 2\ H_2O = 3\ H_3PO_4 + 5\ NO$$

$$P_4 + 16\ H_2O = 4\ H_3PO_4 + 10\ H_2$$

De asemenea, fosforul alb reacționează cu hidroxizii alcalini, dînd hidrogen fosforat, conform reacției :

$$P_4 + 3\ NaOH + 3\ H_2O = PH_3 + 3\ NaH_2PO_2$$

Fosforul alb constituie forma cea mai bogată în energie, pe cînd fosforul roșu reprezintă o formă mult mai săracă, din care cauză reacțiile chimice cu fosfor alb se produc la temperaturi mai joase și cu dezvoltare mai mare de căldură decît în cazul fosforului roșu. Fosforul negru nu intră în reacție cu nici o substanță.

Proprietăți fiziologice. Fosforul este absolut indispensabil substanței vii, unde intră numai sub formă de acid fosforic sau de derivați ai acestuia

Scanned with OKEN Scanner

(esteri glicero-fosforici în licitine, esteri zaharo-fosforici în alcătuirea acizilor nucleinici, fosfaţi alcalini în secreţiile celulare ale plantelor şi animalelor, apoi fosfat de calciu insolubil, constituind, materia osoasă a scheletului vertebratelor).

Fosforul alb este otrăvitor; toxicitatea lui este datorită faptului că el lucrează ca anticatalizator al oxidărilor organice şi al fenomenelor de asimilaţie.

Întrebuinţări. Fosforul (cel roşu) se întrebuinţează la fabricarea chibriturilor. Măciulia chibritului este constituită din clorat de potasiu, trisulfură de antimoniu şi un liant combustibil, iar pasta de pe cutia cu chibrituri conţine fosfor roşu, trisulfură de antimonoiu, sticlă pisată şi un liant combustibil.

În ultimul timp, fosforul, obţinut ca produs secundar în industria cărbunelui activ, se întrebuinţează şi la fabricarea fosfaţilor, fiind transformat prin ardere mai întîi în anhidridă fosforică.

Mai este utilizat la confecţionarea bombelor incendiare şi la obţinerea perdelelor de fum. Unii produşi ai fosforului sînt utilizaţi în medicină, ca tonici ai sistemului nervos.

COMBINAŢIILE FOSFORULUI CU HIDROGENUL

Fosforul dă cu hidrogenul două combinaţii mai importante, denumite fosfine : PH_3 hidrogenul fosforat sau monofosfina, $H_2P - PH_2$ difosfina.

HIDROGENUL FOSFORAT

Hidrogenul fosforat se poate prepara :

a) Din elemente, trecînd hidrogenul în stare născîndă peste fosforul alb :

$$P_4 + 12\ H = 4\ PH_3$$

b) prin descompunerea fosfurilor, ca de exemplu fosfura de calciu tratată cu apă, conform reacţiei :

$$Ca_3P_2 + 6\ H_2O = 3\ Ca\ (OH)_2 + 2\ PH_3$$

Hidrogenul fosforat este un gaz incolor, cu miros neplăcut de usturoi, este toxic, se lichefiază la $-86{,}2°$, se solidifică la $-133°$, este insolubil în apă. Are proprietăţi bazice mai slabe decît ale amoniacului.

În aer, el se aprinde de la sine, fiind amestecat aproape totdeauna cu un alt compus al fosforului — hidrogenul fosforat lichid H_2P-PH_2 — ce nu este stabil. Prin ardere, hidrogenul fosforat trece în andidridă fosforică, respectiv în acidul metafosforic HPO_3 :

$$2\ PH_3 + 4\ O_2 = P_2O_5 + 3\ H_2O$$

$$PH_3 + 2\ O_2 = HPO_3 + H_2O$$

Flacăra de hidrogen fosforat este verde. El are proprietăţi reducătoare.

Scanned with OKEN Scanner

Ca şi amoniacul, hidrogenul fosforat dă compuşi de adiţie cu hidracizii, care se numesc săruri de fosfoniu. Stabilă nu este decît iodura de fosfoniu, care cristalizează sub forma unor cristale mari, incolore, lucioase şi care sublimează :

$$PH_3 + HI = PH_4I$$

Spre deosebire de sărurile de amoniu, stabile în soluţie apoasă, sărurile de fosfoniu se descompun cu apa în hidrogen fosforat şi în hidracidul corespunzător. Hidroxidul de fosfoniu este o bază slabă.

DIFOSFINA H_2P-PH_2

Difosfina H_2P-PH_2 este un lichid incolor, care fierbe la 57° şi se solidifică la —99°. Se obţine o dată cu prepararea monofosfinei. Este foarte instabilă, se aprinde de la sine în aer, dînd hidrogen fosforat şi fosfor.

Prin descompunerea difosfinei se formează între altele şi ultima fosfină $P_{12}H_6$, care este un corp solid, galben, ce se aprinde la 160° şi care are proprietăţi bazice.

Atomii de hidrogen din monofosfină pot fi înlocuiţi cu metale, dînd naştere în acest caz, ca şi la amoniac, la săruri denumite fosfuri.

Fosfurile pot fi obţinute şi sintetic, din fosfor şi metalul respectiv, cum este cazul fosfurilor alcaline sau alcalino-pămîntoase.

Se mai pot obţine fosfuri şi prin introducerea hidrogenului fosforat în soluţia sărurilor respective, cum este cazul fosfurilor de cupru, argint, mercur etc.

Substituirea parţială a hidrogenilor cu metale în hidrogenul fosforat nu este încă bine cunoscută ; se cunoaşte totuşi $NaPH_2$, care-i o substanţă solidă, albă, ce se aprinde la de la sine în aer.

COMBINAŢIILE FOSFORULUI CU HALOGENII

Se cunosc halogenuri de ale fosforului, în care fosforul este tri- sau pentavalent şi anume : PF_3 şi PF_5 ambele gazoase, P_2Cl_4, PCl_3, PBr_3 lichide, PCl_5, PBr_5, P_2I_4 şi PI_3 solide. Stabilitatea acestor compuşi scade pe măsură ce creşte greutatea atomică a halogenilor, : pentahalogenurile fiind mai puţin stabile decît trihalogenurile.

În general, trihalogenurile se prepară din halogenul respectiv şi din fosfor, iar pentahalogenurile din trihalogenuri tratate cu halogenul respectiv. Importante sînt triclorura şi pentaclorura de fosfor.

TRICLORURA DE FOSFOR PCl_3

Triclorura de fosfor PCl_3 se obţine trecînd peste fosforul alb, topit, clor gazos :

$$P_4 + 6\ Cl_2 = 4\ PCl_3$$

Este un corp lichid, cu miros sufocant și o acțiune lacrimogenă. Fierbe la 76,6°, se solidifică la −92°, fumegă în contact cu aerul și hirolizează ireversibil cu apa, astfel :

$$PCl_3 + 3\ H_2O \longrightarrow 3\ HCl + H_3PO_3$$

Cu clorul, triclorura de fosfor dă pentaclorura de fosfor :

$$PCl_3 + Cl_2 = PCl_5$$

PENTACLORURA DE FOSFOR PCl_5

Pentaclorura de fosfor PCl_5 este un corp solid, cristalizat, de culoare albă-gălbuie, care sublimează pe la 100°.

La cald, se disociază termic în triclorură de fosfor și clor :

$$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$$

Cu apa hidrolizează ; hidroliza se face diferit, după cum avem mai multă sau mai puțină apă. Cînd apa este în cantitate mică obținem oxiclorura de fosfor $POCl_3$, iar cu apă multă se obține acidul ortofosforic, conform reacțiilor :

$$PCl_5 + H_2O \longrightarrow 2\ HCl + POCl_3$$

$$PCl_5 + 4\ H_2O \longrightarrow 5\ HCl + H_3PO_4$$

Triclorura de fosfor și pentaclorura de fosfor sînt utilizate în chimia organică pentru clorurări (înlocuirea grupării oxidril cu clor, spre a obține cloruri acide).

COMBINAȚIILE OXIGENATE ALE FOSFORULUI

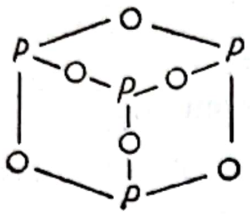
Se cunosc următorii oxizi și acizi ai fosforului :

1. P_2O_3 trioxidul de fosfor (anhidrida fosforoasă) ;
2. P_2O_5 pentaoxidul de fosfor (anhidrida fosforică) ;
3. PO monoxidul de fosfor ;
4. P_2O_4 tetraoxidul de fosfor, care este în realitate un amestec de trioxid și pentaoxid de fosfor ;
5. P_2O_6 peroxidul de fosfor ;
6. H_3PO_3 acidul fosforos ;
7. H_3PO_4 acidul ortofosforic ;
8. HPO_3 acidul metafosforic ;
9. $H_4P_2O_7$ acidul pirofosforic ;
10. $H_4P_2O_8$ acidul peroxidifosforic ;
11. H_3PO_5 acidul monoperoxifosforic ;
12. H_3PO_2 acidul hipofosforos ;
13. $H_4P_2O_6$ acidul hipofosforic.

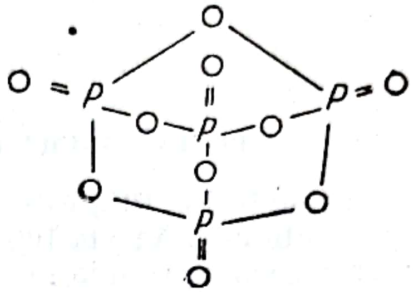
Scanned with OKEN Scanner

ANHIDRIDA FOSFOROASĂ ACIDUL FOSFOROS ŞI SĂRURILE SALE

Anhidrida fosforoasă şi anhidrida fosforică au de fapt în stare de vapori o greutate moleculară ce corespunde unui dimer şi deci formulele lor ar corespunde la P_4O_6 şi P_4O_{10}. Formulele de structură ale acestor doi oxizi sînt următoarele :



Anhidridă fosforoasă



Anhidridă fosforică

Anhidrida fosforoasă se obţine prin oxidarea lentă a fosforului în aer, la temperaturi sub 40°, spre a evita aprinderea fosforului :

$$P_4 + 3\ O_2 = 2\ P_2O_3$$

Este o substanţă solidă, cristalizată, albă, de consistenţa cerii, foarte toxică. Se topeşte la 24° şi fierbe la 175°. Cu apă rece, anhidrida fosforoasă dă naştere, într-o reacţie lentă, acidului fosforos :

$$P_2O_3 + 3\ H_2O = 2\ H_3PO_3$$

Dacă însă anhidrida fosforoasă se tratează cu apă fierbinte se formează acidul fosforic şi hidrogenul fosforat, conform reacţiei :

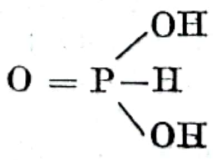
$$4\ H_3PO_3 = 3\ H_3PO_4 + PH_3$$

Acidul fosforos se obţine prin hidroliza triclorurii de fosfor sau din anhidridă fosforoasă cu apă :

$$PCl_3 + 3\ H_2O = 3\ HCl + H_3PO_3$$

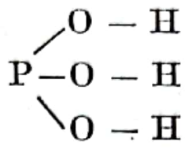
$$P_2O_3 + 3\ H_2O = 2\ H_3PO_3$$

Este o substanţă albă, cristalină, delicvescentă, uşor solubilă în apă, care se topeşte la 70°. Cu bazele, acidul fosforos dă naştere sărurilor numite fosfiţi, cum sînt fosfitul monosodic NaH_2PO_3 şi fosfitul disodic Na_2HPO_3. Nu se cunoaşte fosfitul trisodic, din care cauză se presupune că formula de constituţie a acidului fosforos nu ar corespunde fosforului trivalent, ci unui fosfor pentavalent, unul dintre hidrogeni fiind legat direct de fosfor, astfel :



Din această formulă rezultă că în acidul fosforos numai doi atomi de hidrogen sînt ionizabili.

Se cunosc însă şi combinaţii ce pledează pentru formula izomeră cu fosfor trivalent, adică :



Sub acţiunea căldurii, acidul fosforos se descompune în acid fosforic şi hidrogen fosforat :

$$4\ H_3PO_3 = 3\ H_3PO_4 + PH_3$$

Din această cauză, dacă se tratează anhidrida fosforoasă cu apă caldă, se formează acid fosforic şi hidrogen fosforat, nu însă acid fosforos.

Este un reducător puternic, datorită faptului că el se poate oxida uşor spre a trece în acid fosforic. Astfel, el reduce sărurile mercurice în săruri mercuroase şi pune în libertate argintul din compuşii săi.

Cu excepţia fosfiţilor de sodiu, potasiul şi calciu, ceilalţi fosfiţi sînt greu solubili în apă. Prin încălzirea înceată a difosfiţilor se obţin pirofosfiţi, conform reacţiei :

$$2\ Na_2HPO_3 = Na_4P_2O_5 + H_2O$$

PENTAOXIDUL DE FOSFOR, ACIDUL ORTOFOSFORIC ŞI SĂRURILE SALE

Anhidrida fosforică P_2O_5 se obţine prin arderea vie a fosforului în oxigen sau într-un curent de aer :

$$P_4 + 5\ O_2 = 2\ P_2P_5$$

Este o pulbere albă, cu aspectul zăpezii, care sublimează la 230° şi este extrem de avidă de apă, luînd-o chiar din acidul sulfuric. Cu apa rece dă naştere acidului metafosforic :

$$P_2O_5 + H_2O = 2\ HPO_3$$

Cu apa caldă formează acidul ortofosforic :

$$P_2O_5 + 3\ H_2O = 2\ H_3PO_4$$

Cu apă mai puţină dă acidul pirofosforic :

$$P_2O_5 + 2\ H_2O = H_4P_2O_7$$

Este utilizat drept deshidratant.

Acidul ortofosforic se obţine în mai multe moduri :

a) dizolvînd anhidrida fosforică în apă caldă :

$$P_2O_5 + 3\ H_2O = 2\ H_3PO_4$$

b) descompunînd cu apă pentaclorură de fosfor

$$PCl_5 + 4\ H_2O = H_3PO_4 + 5\ HCl$$

c) descompunînd cu acid sulfuric fosfatul tricalcic

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3\ H_2SO_4 = 3\ CaSO_4 + 2\ H_3PO_4$$

d) prin oxidarea fosforului roşu cu acid azotic

$$3\ P + 5\ HNO_3 + 2\ H_2O = 3\ H_3PO_4 + 5\ NO$$

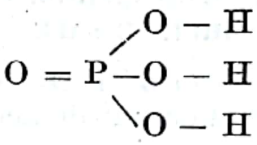
În stare pură, *acidul fosforic* se prezintă ca o masă cristalină, incoloră, care absoarbe apa şi se dizolvă, dînd acidul fosforic siropos. Acidul fosforic nu este o substanţă oxidantă, nu este toxic şi se topeşte la 42,3°.

Acidul fosforic formează trei feluri de săruri, denumite fosfaţi, care după numărul atomilor de hidrogen înlocuiţi pot fi primari, secundari şi terţiari : NaH_2PO_4 fosfat monosodic (primar) ; Na_2HPO_4 fosfat disodic (secundar) ; Na_3PO_4 fosfat trisodic (terţiar).

Fosfaţii neutri, cu excepţia celor alcalini, sînt puţin solubili în apă.

Toţi fosfaţii primari sînt solubili în apă. Dintre cei secundari şi terţiari nu sînt solubili decît fosfaţii alcalini şi fosfatul de amoniu, ceilalţi fiind greu solubili.

Formula de constituţie a acidului ortofosforic este :



Acidul fosforic dizolvat în apă se disociază electrolitic şi poate forma, în afară de cationii de hidrogen, trei anioni diferiţi şi anume : $PO_4H_2^-$, PO_4H^{2-} şi PO_4^{3-}. Disocierea este însă cu atît mai grea, cu cît anionii ce urmează să se formeze sînt mai lipsiţi de hidrogen.

Constantele de disociere şi concentraţiile în ioni de hidrogen (exprimate prin pH) corespunzătoare acestor trei etape succesive de disociere se pot vedea în tabelul 46.

Tabelul 46

	K	pH
Prima disociere $PO_4H^-_2 + H^+$ (uşoară)	$1{,}10 \cdot 10^{-2}$	1,96
A doua disociere $PO_4H^{--} + 2\ H^+$ (mai grea)	$1{,}95 \cdot 10^{-7}$	6,70
A treia disociere $PO_4^{---} + 3\ H^+$ (foarte grea)	$3{,}6 \cdot 10^{-12}$	12,44

Acidul fosforic nu este un acid tare, ca acizii clorhidric, azotic, sulfuric; el este cam de tăria acidului oxalic, fiind totuşi mai tare decît totalitatea acizilor organici. Nefiind un acid tare, soluţia sărurilor sale alcaline, în special a fosfatului terţiar (trisodic sau tripotasic), se disociază hidrolitic şi capătă o reacţie bazică:

$$Na_3PO_4 + H_2O \rightleftarrows Na_2HPO_4 + NaOH$$

Caracterul alcalin în soluţie îl manifestă faţă de unii indicatori chiar fosfaţii secundari. În tabelul 47 se poate vedea comportarea acidului fosforic şi a sărurilor sale alcaline, în soluţie, faţă de trei indicatori mai importanţi.

Tabelul 47

	Metiloranj	Turnesol	Fenolftaleină
Acid fosforic H_3PO_4	Acid	Acid	Acid
Fosfat primar XH_2PO_4	Neutru	Acid	Acid
Fosfat secundar X_2HPO_4	Alcalin	Alcalin	Neutru
Fosfat terţiar X_3PO_4	Alcalin	Alcalin	Alcalin

Această comportare a fosfaţilor alcalini în soluţie are o mare importanţă chimică (analitică, biologică, agricolă). Într-adevăr, aceşti fosfaţi pot servi în soluţie cu substanţe tampon, menţinînd constantă reacţia mediului, prin neutralizarea acizilor sau bazelor ce se adaugă sau se formează într-un proces oarecare. Astfel, ei pot micşora aciditatea sau alcalinitatea provocată de intervenţia unui acid sau a unei baze. Fosfatul secundar, de exemplu, reacţionează împotriva acidităţii prin disocierea lui bazică:

$$K_2HPO_4 + H_2O \rightleftarrows KH_2PO_4 + KOH$$

El poate micşora din această cauză concentraţia în ioni de hidrogen a unei soluţii, căreia i se adaugă un acid puternic, ca acidul clorhidric, conform reacţiei:

$$\underset{\text{(foarte disociat)}}{K_2HPO_4} + HCl \rightleftarrows \underset{\text{(slab disociat)}}{KH_2PO_4} + KCl$$

De asemenea, fosfatul primar reacţionează împotriva alcalinităţii prin disocierea lui acidă:

$$KH_2PO_4 \rightleftarrows KHPO_4^- + H^+$$

El poate, din această cauză, micşora concentraţia în ioni de oxidril a unei soluţii, căreia i se adaugă o bază puternică, ca hidroxidul de potasiu:

$$\underset{\text{(foarte disociat)}}{KH_2PO_4} + KOH \rightleftarrows \underset{\text{(slab disociat)}}{K_2HPO_4} + H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

Astfel, un amestec de fosfat primar şi secundar are proprietatea de a forma în soluţie, după necesităţi, ioni de hidrogen sau ioni de oxidril:

$$K_2HPO_4 + H_2O \rightleftharpoons KH_2PO_4 + K^+ + OH^-$$

$$KH_2PO_4 \rightleftharpoons KHPO_4^+ + H^+$$

Asemenea substanţe sau sisteme care pot da în acelaşi timp ioni de hidrogen şi de oxidril şi sînt deci capabile să se disocieze acid, cînd reacţia mediului tinde să devină alcalină şi alcalin, cînd ea tinde să devină acidă, se numesc *sisteme amfotere*. Ele sînt capabile să se opună oricărei schimbări bruşte a reacţiei mediului, acţionînd ca soluţii tampon.

Acidul fosforic şi sărurile sale primare sau secundare pot pierde apă prin încălzire puternică, dînd derivaţi de anhidrificare; astfel, acidul fosforic dă naştere mai întîi acidului pirofosforic, apoi celui metafosforic:

$$2\ H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O$$

$$2\ H_3PO_4 = (HPO_3)_2 + H_2O$$

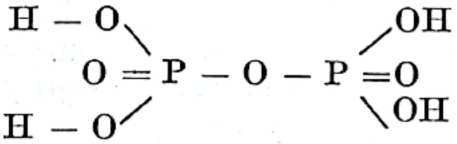
ACIDUL PIROFOSFORIC $H_4P_2O_7$

Acidul pirofosforic $H_4P_2O_7$ este o substanţă sticloasă, solubilă în apă, fiind stabil în soluţie şi formînd ionii corespunzători (spre deosebire de acidul pirosulfuric $H_2S_2O_7$ care se descompune uşor în acid sulfuric); fierbînd însă soluţia sa apoasă, acidul pirofosforic trece în acid ortofosforic.

Se obţine, după cum am văzut, prin încălzirea acidului ortofosforic la 215°:

$$2\ H_3PO_4 = H_2O + H_4P_2O_7$$

Formula structurală a acidului pirofosforic este:



Pirofosfaţii se obţin încălzind fosfaţii secundari:

$$2\ Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O$$

Se cunosc numai pirofosfaţi neutri şi pirofosfaţi bimetalici, ca de exemplu $Na_4P_2O_7$ şi $Na_2H_2P_2O_7$.

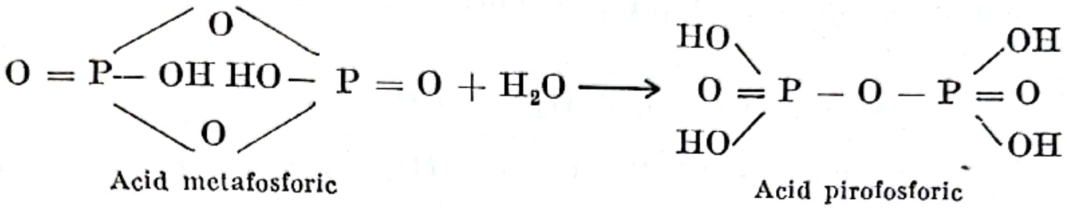
Sărurile acide sînt uşor solubile în apă şi prezintă o reacţie slab acidă. Pirofosfaţii neutri ai metalelor alcaline sînt singurii solubili în apă şi au o reacţie slab bazică.

Sub formă de pirofosfat neutru de magneziu $Mg_2P_2O_7$ se determină cantitativ magneziul şi acidul fosforic.

Spre deosebire de fosfaţi, pirofosfaţii sînt toxici.

ACIDUL METAFOSFORIC ŞI SĂRURILE SALE

Acidul metafosforic H_3PO_4 se mai numeşte şi acid fosforic sticlos; este o substanţă solidă, transparentă, cu molecula foarte polimerizată $(HPO_3)_n$. Este delicvescent, se dizolvă în apă, dînd o soluţie coloidală. Fierbînd timp îndelungat această soluţie, acidul metafosforic se transformă mai întîi în acid pirofosforic şi apoi în acid ortofosforic :



Acid metafosforic — Acid pirofosforic

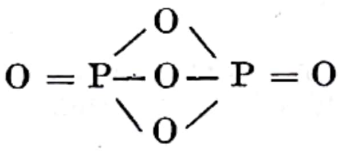
$$H_4P_2O_7 + H_2O \longrightarrow 2\ H_3PO_4$$

Acidul metafosforic se topeşte la 40° şi are proprietatea de a precipita albumine; numai acizii cu molecule mari (deci cu greutăţi moleculare mari — cum sînt acidul fosfomolibdenic, acidul fosfowolframic etc. — au proprietatea de a precipita substanţele albuminoide, de unde o dovadă că molecula acidului metafosforic nu este HPO_3, ci $(HPO_3)_n$, în care n are o valoare ridicată.

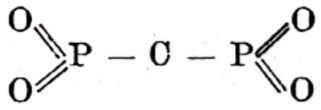
Acidul metafosforic se prepară prin încălzire la roşu a acidului ortofosforic sau prin tratarea pentaoxidului de fosfor cu apă puţină, la rece :

$$H_3PO_4 = HPO_3 + H_2O$$
$$P_2O_5 + H_2O = 2\ HPO_3$$

Ţinînd seamă de faptul că acidul metafosforic dă cu apa mai întîi acidul pirofosforic şi apoi acid ortofosforic, rezultă că anhidrida fosforică are constituţia reprezentată prin formula I şi nu cea dată de formula II :



I



II

ALTE COMBINAŢII OXIGENATE ALE FOSFORULUI

Pe lîngă combinaţiile oxigenate arătate mai sînt şi alte combinaţii de mai mică importanţă.

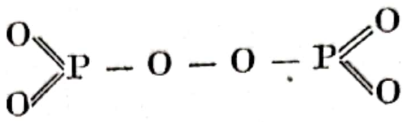
Tetraoxidul de fosfor P_2O_4 este un produs secundar obţinut la oxidarea fosforului prin încălzire. Este o substanţă solidă, avînd caracter de anhidridă mixtă :

$$P_2O_4 + 3\ H_2O = H_3PO_4 + H_3PO_3$$

Peroxidul de fosfor P_2O_6 se obţine în urma descărcărilor electrice ale unui amestec de pentaoxid de fosfor şi oxigen.

Scanned with OKEN Scanner

Are culoarea violet, cu apa formează acid fosforic. Formula de structură a peroxidului de fosfor este următoarea :

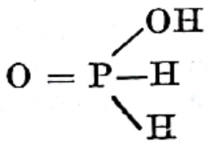


Acidul hipofosforos H_3PO_2 se obţine tratînd cu hidroxizi alcalini fosforul alb, la cald :

$$4P + 3\ KOH + 3\ H_2O = PH_3 + 3\ KH_2PO_2$$

Prin tratarea hipofosfiţilor cu acizi (H_2SO_4 de exemplu) se obţine acidul hipofosforos.

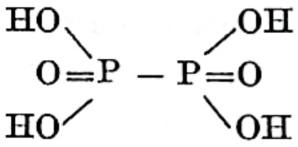
Este un corp solid, ce se topeşte la 26,5°, foarte solubil în apă ; se comportă ca un acid monobazic, avînd următoarea formulă de constituţie :



Este o substanţă reducătoare cînd se află în mediul acid, putînd pune în libertate din soluţii aurul, argintul, cuprul, mercurul etc.

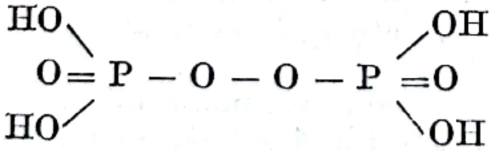
Hipofosfiţii sînt substanţe solide, solubile în apă, ce sînt utilizaţi în chimie ca reducători.

Acidul hipofosforic $H_4P_2O_6$ este un acid de tărie mijlocie, cu următoarea formulă structurală :

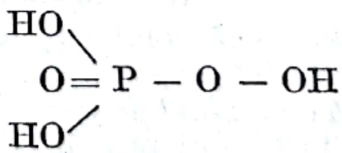


Dă naştere la săruri numite hipofosfaţi, în care toţi cei patru hidrogeni pot fi înlocuiţi cu metale. Cu excepţia hipofosfaţilor alcalini, toţi ceilalţi sînt insolubili în apă.

Acidul peroxidifosforic $H_4P_2O_8$ şi acidul monoper oxifosforic H_3PO_5 au următoarele formule structurale :



Acid peroxidifosforic



Acid monoperoxifosforic

Primul se obţine prin tratarea cu apă oxigenată a acidului pirofosforic, iar al doilea prin tratarea cu apă oxigenată a P_2O_5. Ca proprietăţi ei se aseamănă cu acizii persulfurici.

SUBSTANȚE ȘI MATERII FOSFATICE IMPORTANTE DIN PUNCT DE VEDERE AGRICOL

Fosforul constituie — sub formă de fosfați — un element indispensabil vieții animale și vegetale; animalele își iau fosforul necesar de la plante, iar acestea direct din sol. În consecință, agricultorul trebuie să aibă grijă de a evita ca solul să se sărăcească în fosfați, dîndu-i sub formă de îngrășăminte fosfatice fosforul necesar bunei dezvoltări a plantelor. Materiile fosfatice introduse în sol ca îngrășăminte dau naștere mai totdeauna unor substanțe greu solubile. Dar iuțeala cu care se insolubilizează acidul fosforic solubil în sol nu este totdeauna mai mare decît viteza cu care el este asimilat de către plantă. Din această cauză, acidul fosforic solubil, asimilabil, sau cum se mai spune acidul fosforic mobil din sol este în parte absorbit de către plante și în parte trecut în forme greu solubile :

$$\underset{\text{(solubil)}}{Ca(H_2PO_4)_2} + CaCO_3 \longrightarrow H_2CO_3 + 2\ \underset{\text{(greu solubil)}}{CaHPO_4}$$

Formele greu solubile ale acidului fosforic, prin jocul reacțiilor ce au loc în solul arabil și prin acțiunea solubilizantă a rădăcinilor plantelor, pot fi totuși solubilizate în bună parte.

Într-adevăr, plantele pot folosi pentru nutriția lor, în afară de formele solubile ale diferitelor elemente fertilizate, și formele greu solubile ale diferitelor substanțe. Astfel, plantele, prin fenomenul respirației rădăcinilor, elimină bioxid de carbon, care poate forma cu apa acid carbonic la nivelul perilor radiculari. Acidul carbonic astfel format poate solubiliza formele greu solubile ale substanțelor, care devin astfel asimilabile de către plantă :

$$\underset{\text{(greu solubil)}}{2\ CaHPO_4} + H_2CO_3 \rightleftharpoons \underset{\text{(ușor solubil)}}{Ca(CO_3H)_2} + Ca(PO_4H_2)_2$$

Reacția de mai sus poate deveni totală, adică deplasată complet de la stînga la dreapta, din cauză că fosfatul monocalcic solubil, în măsura în care se formează, fiind absorbit de plantă, provoacă deplasarea echilibrului în mod continuu.

Și substanțele greu solubile ($CaHPO_4$), pot fi ușor asimilabile de către plantă, dacă se găsesc în stare de diviziune cît mai mare (pulbere cît mai fină) proaspăt precipitată, pentru a putea veni astfel în contact cît mai bine cu apa din sol și cu rădăcinile plantelor.

Principalele substanțe și materii întrebuințate ca îngrășăminte fosfatice sînt următoarele.

FOSFAȚII NATURALI

Diferiții fosfați naturali, de origine minerală (ca apatitele și fosforitele) sau de origine organică (ca guanourile, coprolitele și fosfații de oase), se întrebuințează pe scară întinsă ca îngrășăminte fosfatice; calitățile lor ca îngrășăminte sînt datorite conținutului în fosfat tricalcic $Ca_3(PO_4)_2$.

În vederea acestei întrebuinţări, ei sînt supuşi unei prelucrări mecanice sau fizice, ce diferă cu natura materiei prime utilizate.

a) **Fosfaţii minerali.** Principalii fosfaţi minerali întrebuinţaţi ca îngrăşăminte chimice sînt apatitele şi produsele lor de descompunere naturală, fosforitele.

Apatita propriu-zisă este un mineral format din fosfat tricalcic şi fluorură (clorură, iodură) de calciu, de constituţia 3 $(PO_4)_2Ca_3 \cdot CaF_2$, care intră în compoziţia celor mai multe roci eruptive şi formează depozite mai mari (filoane) în U.R.S.S. Spania, Canada etc. Sub acţiunea diferiţilor agenţi naturali, apatita se descompune dînd naştere fosfatului tricalcic, care fiind transportat de ape poate forma depozite secundare, în care este amestecat cu nisip, argilă etc. şi care poartă numele de fosforite (răspîndite în toată lumea).

Prelucrarea industrială a acestor fosfaţi naturali constă într-o simplă măcinare, după o eventuală îmbogăţire, ce are drept scop de a elimina cea mai mare parte a materiilor străine (nisip, argilă), operaţie care se face printr-o simplă antrenare cu un curent de apă a fosfatului tricalcic, care este mai uşor; materialul supus apoi uscării este redus în pulbere cît mai fină, deoarece eficacitatea sa ca îngrăşămînt este cu atît mai mare, cu cît gradul său de fineţe creşte. Conţinutul în fosfat tricalcic al îngrăşămintelor este în general de 60—70%, ceea ce corespunde unui conţinut de 27,5—32,1 % anhidridă fosforică. Acest fosfat tricalcic este, după cum ştim, insolubil în apă şi puţin solubil în apa încărcată cu bioxid de carbon; de asemenea este puţin solubil în acizi slabi, ca acidul acetic sau acidul citric în soluţie de 1—2 %. Cu toată insolubilitatea sa, fosfatul tricalcic poate servi totuşi ca îngrăşămînt, dacă este foarte fin divizat.

Un alt tip de fosfat din această categorie este fosfatul calcinat. Acest îngrăşămînt se obţine prin calcinarea fosfaţilor naturali (bruţi) cu silicaţi şi prin măcinarea ulterioară a masei calcinate la un grad de mărunţire foarte mare. Eficacitatea acestui îngrăşămînt este mare asemănătoare făinii lui Thomas.

Compoziţia medie a fosfatului de Renania care este un fosfat calcinat este următoarea:

acid fosforic solubil în acid citric 1%	27,5 %
potasă (K_2O)	3,0—4 %
calce (CaO)	20—30%

b) **Guanourile, fosforitele, coprolitele.** Unele depozite de fosfaţi naturali, conţinînd ca principal component fosfatul tricalic, sînt formate din resturi fosile de oase şi excremente, precum şi din resturi de plante, amestecate de cele mai multe ori cu alte minerale. Astfel de depozite se găsesc răspîndite în foarte numeroase puncte ale globului. Exploatarea lor se face într-un mod asemănător celui descris mai sus, iar produsul final obţinut şi întrebuinţat ca îngrăşămînt are cam aceeaşi compoziţie şi cam aceleaşi caractere chimice ca ale fosfaţilor minerali propriu-zişi.

Scanned with OKEN Scanner

c) **Fosfații de oase.** Oasele sînt formate din componenți minerali (apă, fosfat tricalcic, fosfat de magneziu, carbonat de calciu etc.) și organici (oseină și grăsime). Cum componentul lor principal este fosfatul tricalcic, ele pot servi ca *materie primă* pentru obținerea de îngrășăminte fosfatice[1], a căror comportare față de dizolvanți este aceeași ca a fosfaților minerali dați mai sus.

În acest scop, oasele depozitate și conservate [2] sînt în prealabil degresate și eventual degelatinate, apoi pulverizate. Un alt mod de prelucrare a oaselor este transformarea lor în negru animal, întrebuințat ca decolorant (de exemplu la rafinarea zahărului); după ce au servit acest scop, resturile de negru animal se întrebuințează ca îngrășământ.

Făină de oase degresate. Oasele, degresate așa cum am văzut la descrierea metodei de preparare a fosforului din oase, sînt supuse unei măcinări în pulbere foarte fină.

Din cauză că simpla degresare nu îndepărtează și oseina conținută în oase, făina astfel obținută nu este numai un îngrășământ fosfatic, ci și unul azotat, conținînd cam 20—26 % anhidridă fosforică și 3—4 % azot. Deoarece însă oseina poate intra în putrefacție, această făină de oase nu se poate păstra bine fără pierderi de azot.

Făină de oase de gelatinate. În afară de făina de oase degresate mai există în industrie și o făină de oase degelatinate prin extragerea din oase a grăsimii și a oseinei. Extracția se face în autoclave, cu ajutorul vaporilor de apă; după îndepărtarea grăsimii și a oseinei, oasele devin mai sfărîmicioase, și după o prealabilă uscare, ele sînt reduse la pulbere prin măcinare. Din 100 kg oase brute se obțin 65 kg oase degelatinate, a căror făină conține 30—32 % anhidridă fosforică și o mică cantitate de azot (cam 1 %).

Această făină servește fie direct ca îngrășământ, fie la fabricarea superfosfatului de calciu.

Negrul animal sau cărbunele de oase. Calcinînd în vase închise, la adăpost de aer, oasele brute, nedegresate și negelatinate, se obține cărbunele de oase sau negrul animal, care este un amestec de fosfat tricalcic și cărbune, servind ca decolorant în rafinăriile de zahăr, la fabricarea glucozei etc., datorită puterii adsorbante a cărbunelui. După ce puterea decolorantă a acestui negru animal s-a epuizat, el se poate întrebuința ca îngrășământ fosfatic, din cauza conținutului său în fosfat tricalcic (65—75 %), care corespunde unui conținut în anhidridă fosforică de circa 30—34 %.

FOSFAȚII METALURGICI

Multe minereuri de fier conțin fosfor, care rămîne apoi în fonta obținută din prelucrarea lor în cuptoare înalte și care o face casantă. Pentru a obține din asemenea fontă oțel elastic sau fier moale, fosforul

[1] Datorită conținutului în oseină, care este o substanță organică ce conține azot, oasele formează totodată și materia primă pentru îngrășămintele cu azot.

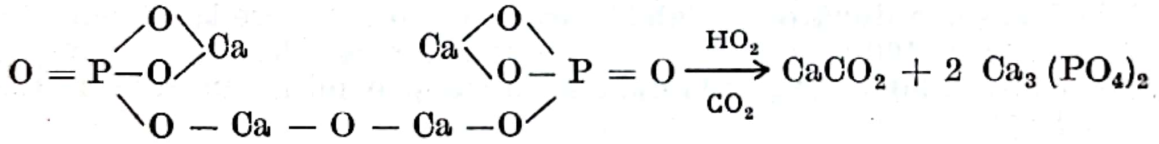
[2] Deoarece oasele proaspete intră în putrefacție dacă sînt depozitate ca atare, dezvoltînd un miros insuportabil și pierzînd o parte din azot, ele se stropesc cu soluții antiseptice.

Scanned with OKEN Scanner

trebuie eliminat. Defosforarea se face în convertizoare căptușite cu dolomită (carbonat dublu de calciu și magneziu), numite convertizoare Thomas. În principiu se procedează astfel : se umple convertizorul cu fontă topită, amestecată cu 20 % var nestins CaO, iar prin fundul convertizorului se introduce în masa topită un curent puternic de aer fierbinte. În felul acesta fosforul, sulful, carbonul, siliciul și manganul din fontă se oxidează și se combină cu aerul adăugat, formînd o zgură ce se ridică la suprafața metalului topit.

În acest proces de defosforare, fosforul, care se găsește în fontă sub formă de fosfuri, este transformat mai întîi în fosfați cu ajutorul oxigenului din aer ; se formează astfel pînă la sfîrșit fosfatul tricalcic, care se combină cu excesul de var prezent, spre a da naștere unui fosfat bazic tetracalcic : $(PO_4)_2Ca_3 \cdot CaO$; acesta, la rîndul său, se unește cu silicatul de calciu format pe seama siliciului din fontă, dînd naștere unor fosfosilicați de calciu de tipul $(PO_4)_2Ca_3 \cdot CaO \cdot CaSiO_3$.

După bogăția în fosfor a fontelor astfel prelucrate, zgurele obținute sînt mai mult sau mai puțin bogate în fosfat tricalcic și conțin în general cam 5—24 % anhidridă fosforică, 34—35 % oxid de calciu, 3—15 % silice etc. Ele se întrebuințează ca îngrășămînt, după ce au fost în prealabil măcinate. Sub acțiunea factorilor naturali din atmosferă și din sol, mai ales a umidității, fosfatul tetracalcic se descompune cu formare de fosfat tricalcic extrem de fin divizat și deci activ ca îngrășămînt :



Tot din această cauză fosfații metalurgici sînt ușor atacați de acidul citric în soluție 1—2 %.

FOSFAȚI CONVERTIȚI PE CALE CHIMICĂ

Fosfații naturali de origine minerală (apatitele, fosforitele) și organică (guanourile, fosforitele, coprolitele, făina de oase) au ca principală substanță fertilizantă fosfatul tricalcic, insolubil în apă, și numai foarte puțin solubil în apă încărcată cu bioxid de carbon sau în soluțiile diluate de acid acetic, citric etc. După cum am văzut, spre a mări eficacitatea acestor fosfați, ei trebuie măcinați cît mai fin : acțiunea lor fertilizantă în sol este însă totuși încetată. Din această cauză, industria chimică a căutat să transforme fosfații naturali insolubili în forme solubile, sau cel puțin în forme insolubile, dar extrem de fin divizate, obținute prin diferite tratamente de ordin chimic, aplicate fosfaților naturali (dezagregare sau precipitare).

În principiu, solubilizarea sau dezagregarea fosfaților naturali constă în tratarea lor cu un acid. Tratînd fosfatul tricalcic cu o cantitate de acid sulfuric, astfel calculată încît la o moleculă de fosfat să avem două molecule

de acid, se formează fosfatul monocalcic solubil în apă şi deci uşor accesibil plantelor, alături de sulfatul de calciu, conform reacţiei :

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2\ H_2SO_4 = 2\ CaSO_4 + Ca(PO_4H_2)_2$$

Amestecul de fosfat insolubil şi acid sulfuric care a reacţionat, dînd naştere unui fosfat solubil, poartă numele de *superfosfat.* După natura acidului întrebuinţat, ca şi după proporţia în care el se întrebuinţează şi după tratamentul ulterior suferit de produsele de reacţie, deosebim mai multe feluri de superfosfaţi, respectiv de fosfaţi convertiţi pe cale chimică.

1. **Superfosfatul ordinar.** Superfosfaţii ordinari sînt produsele obţinute prin convertirea în fosfat monocalcic $Ca(PO_4H_2)_2$, cu ajutorul acidului sulfuric, a fosfatului tricalcic, conţinut în fosfaţii naturali de origine minerală sau organică :

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2\ H_2SO_4 = 2\ CaSO_4 + Ca(PO_4H_2)_2$$

Fosfaţii utilizaţi ca materie primă sînt mai întîi sfărîmaţi — pentru ca solubilizarea să fie cît mai perfectă — amestecaţi în malaxoare speciale cu acid sulfuric nu prea concentrat (50—54° Bé) şi trecuţi apoi prin camere de reacţie speciale, în care se desăvîrşeşte solubilizarea. Dacă superfosfatul astfel obţinut este prea umed, el este uscat prin încălzire sau adăugare de substanţe inerte (gips, răzătură de lemn, turbă), sau de substanţe active (substanţe ce pot reacţiona cu superfosfatul, cum este făina de oase). Superfosfatul uscat şi măcinat trece apoi în ateliere de sfărîmare şi cernere, de unde este apoi înmagazinat şi pus în saci, pentru expediţie.

În superfosfaţii astfel preparaţi şi care conţin în general cam 16—18% anhidridă fosforică, acidul fosforic se găseşte aproape în totalitate, combinat sub formă de fosfat monocalcic, solubil în apă şi în consecinţă imediat accesibil plantelor ; o mică parte se găseşte combinat sub formă de fosfat bicalcic $CaHPO_4$, insolubil în apă, dar solubil în acid citric 1 — 2% sau în citrat de amoniu, şi sub formă de fosfat tricalcic neatacat.

De foarte multe ori se constată însă că prin depozitare mai îndelungată, conţinutul în fosfat solubil în apă scade ; fosfatul monocalcic este deci în parte insolubilizat sau retrogradat, prin transformarea în fosfat bicalcic, din cauza carbonatului de calciu sau a fosfatului tricalcic prezent în amestec, conform reacţiilor :

$$Ca(PO_4H_2)_2 + CaCO_3 = CO_2 + H_2O + 2\ CaHPO_4$$

$$Ca(PO_4H_2)_2 + Ca_3(PO_4)_2 = 4\ CaHPO_4$$

Fosfatul bicalcic astfel format rămîne însă solubil în acidul citric sau în citratul de amoniu şi deci este uşor asimilat, fiind foarte fin divizat (proaspăt precipitat).

2. **Superfosfaţii îmbogăţiţi.** Dacă acidul sulfuric, întrebuinţat la solubilizarea fosfaţilor naturali, se înlocuieşte cu acid fosforic, superfosfaţii astfel formaţi se numesc îmbogăţiţi ; şi în acest caz se formează tot fosfat monocalcic :

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4\ H_3PO_4 = 3\ Ca(PO_4H_2)_2$$

Scanned with OKEN Scanner

În acelaşi timp şi carbonatul de calciu conţinut în fosfaţii naturali se transformă şi el în fosfat monocalcic :

$$CaCO_3 + 2\ H_3PO_4 = Ca(H_2PO_4)_2 + CO_2 + H_2O$$

Procesul de fabricaţie este acelaşi ca şi în cazul superfosfaţilor ordinari, cu deosebire că acidul sulfuric este înlocuit cu acid fosforic 48—56° Bé. Acesta din urmă se obţine tratînd cantitatea de fosfat natural cu atîta acid sulfuric cît este necesar ca să pună în libertate tot acidul fosforic, iar sulfatul de calciu format în reacţie este îndepărtat prin simplă filtrare, după care urmează concentrarea soluţiei de acid fosforic liber :

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3\ H_2SO_4 = CaSO_4 + 2\ H_3PO_4$$

Superfosfaţii îmbogăţiţi conţin, în general, o cantitate de fosfat monocalcic solubil în apă, corespunzătoare la circa 30—35 % P_2O_5.

3. **Fosfaţii precipitaţi.** Soluţia diluată de acid fosforic obţinută ca mai sus, prin acţiunea acidului sulfuric asupra fosfaţilor naturali (sau şi prin acţiunea acidului clorhidric), poate servi şi la obţinerea de fosfaţi precipitaţi, prin neutralizare cu lapte de var ; astfel, se adaugă atîta lapte de var cît este necesar ca să se formeze fosfatul bicalcic, insolubil în apă :

$$H_3PO_4 + Ca(OH)_2 = CaHPO_4 + 2\ H_2O$$

Fosfatul astfel format este în prealabil uscat, apoi ambalat şi expediat. El este solubil în acid citric şi citrat de amoniu şi conţine în general cam 36—42 % anhidridă fosforică.

ÎNGRĂŞĂMINTE FOSFATICE COMPUSE, OBŢINUTE SINTETIC

Spre a economisi cît mai mult cheltuielile pricinuite de transportul şi aplicarea pe teren a unor îngrăşăminte puţin bogate în elemente fertilizate şi de a pune la dispoziţia agricultorului îngrăşăminte care să cuprindă sub un volum mic o cantitate cît mai mare de substanţe utile, conţinînd pe cît posibil toate cele trei elemente fertilizante principale (azot, fosfor şi potasiu), industria chimică prepară astăzi o serie de produse sintetice, care urmăresc să satisfacă aceste cerinţe. Astfel de îngrăşăminte compuse, de origine minerală, conţinînd cel puţin două elemente fertilizante sînt următoarele.

Fosfatul de amoniu. Cum am văzut în studiul sărurilor de amoniu întrebuinţate ca îngrăşăminte, se cunosc doi fosfaţi de amoniu, unul primar $NH_4H_2PO_4$ şi altul secundar $(NH_4)_2HPO_4$. Ei sînt puţin întrebuinţaţi ca îngrăşămînt.

Superfosfatul de amoniu. Dacă se tratează fosfatul monocalcic cu sulfat de amoniu, se obţine un amestec de sulfat de calciu şi de fosfat monoamoniacal (primar), ce constituie superfosfatul de amoniu :

$$Ca(PO_4H_2)_2 + (NH_4)_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + 2\ NH_4PO_4H_2$$

Dacă însă fosfatul monocalcic este neutralizat în soluţie cu amoniac, se formează fosfatul dublu de calciu şi de amoniu, conform reacţiei :

$$Ca(PO_4H_2)_2 + 2\ NH_3 = Ca(NH_4)_2\ (PO_4H)_2$$

Scanned with OKEN Scanner

În prezența apei, fosfatul dublu format se descompune imediat cu formare de fosfat bicalcic, insolubil în apă și fosfat biamoniacal:

$$Ca(NH_4)_2\ (PO_4H)_2 = CaHPO_4 + (NH_4)_2HPO_4$$

Acțiunea amoniacului asupra superfosfatului are deci drept efect o insolubilizare parțială a acidului fosforic în apă; prin formarea fosfatului bicalcic insolubil, superfosfatul este astfel retrogradat. Prin retrogradare îngrășământul obținut este totuși ușor asimilat de plantă, deoarece el se găsește în stare de diviziune foarte mare, fiind proaspăt precipitat.

Superfosfatul amoniaco-potasic. Dacă se amestecă superfosfatul de calciu cu sulfatul de amoniu și cu o sare de potasiu — ca sulfatul sau clorura de potasiu — se obține un îngrășământ compus, numit superfosfat amoniaco-potasic, care conține în același timp cele trei elemente fertilizante principale: azot, fosfor și potasiu.

Nitrosuperfosfatul. Un amestec în orice proporție de salpetru de Chile și superfosfat de calciu constituie așa-numitul nitrosuperfosfat.

Nitrosuperfosfatul amoniacal. Dacă amestecului de mai sus i se adaugă și sulfat de amoniu, obținem nitrosuperfosfatul amoniacal.

Nitrosuperfosfatul potasic. Un amestec de salpetru de Chile, sulfat de potasiu și superfosfat de calciu, sau numai de salpetru propriu-zis (KNO_3) cu superfosfat de calciu, constituie nitrosuperfosfatul potasic, un îngrășământ compus, ce conține azot, fosfor și potasiu.

Superfosfatul cianamidic. Un amestec de superfosfat de calciu și cianamidă calcică formează superfosfatul cianamidic. Din cauza conținutului în calciu al cianamidei calcice, fosfatul monocalcic al superfosfatului este parțial retrogradat în fosfat bicalcic, conform reacției:

$$Ca(H_2PO_4)_2 + CaCN_2 = 2\ CaHPO_4 + CN_2H_2$$

Superfosfatul de uree—fosfoazotul. Înlocuind însă în amestecul de mai sus cianamida calcică prin uree, superfosfatul de calciul nu se mai retrogradează.

Îngrășămintele chimice fosfatice se pot obține mai ales cu ajutorul fosforitelor și apatitelor, care formează zăcăminte importante în diferite părți ale lumii.

ARSENUL As_4

Stare naturală. Arsenul se găsește — în cantități reduse — ca arsen nativ. Minereurile de arsen cele mai răspîndite sînt arseniurile, ca: mispichelul FeAsS, realgarul (roșu) As_2S_2, orpimentul As_2S_3, trioxid de arsen As_2O_3 etc. În cantități reduse se găsesc în natură și arseniți și arseniați; se mai găsesc de asemenea în sulf, huilă, antracit, pirite, galene etc.

Preparare. Se poate obține din reducerea anhidridei arsenoase cu cărbune, în absența aerului, sau prin încălzirea mispichelului:

$$2\ As_2O_3 + 6\ C = As_4 + 6\ CO$$

$$FeAsS = FeS + As$$

Scanned with OKEN Scanner

Proprietăți fizice. Este un corp solid, prezentîndu-se sub mai multe modificări alotropice. Arsenul metalic este de culoare cenușie-închis, stabil, casant, sublimează la 633°, este bun conducător de căldură și de electricitate. Arsenul negru este amorf și se obține prin descompunerea hidrogenului arseniat; el sublimează la cald. Arsenul galben este solubil în sulfură de carbon. Aceasta este modificarea alotropică cea mai puțin stabilă. Încălzit sau sub influența luminii, arsenul galben trece în arsen amorf negru.

În stare de vapori are molecula tetraatomică As_4; pe la 1 700°, molecula arsenului devine biatomică. Este insolubil în apă. Prin încălzire, arsenul dezvoltă un miros de usturoi; ca și fosforul, încălzit în aer la 200°, prezintă fenomenul de chemiluminiscență. Cu timpul se oxidează la aer, chiar la temperatura camerei, mult mai încet decît fosforul. Încălzit în aer se oxidează ușor, trecînd în anhidridă arsenioasă As_2O_3. Se combină ușor cu majoritatea elementelor, cu metalele formînd arseniuri; în arseniuri, metalul respectiv nu intră în proporții stoichiometrice, din care cauză ele sînt asemănătoare aliajelor. Nu se combină direct cu hidrogenul.

Acidul azotic și apa regală oxidează arsenul la acid arsenic. Acidul clorhidric reacționează foarte lent cu arsenul și numai în prezența aerului. Cu halogenii se combină direct chiar la temperatura obișnuită; la cald se combină ușor cu sulful, iar cu alcaliile topite formează arseniții respectivi, punînd în libertate hidrogen.

În combinații arsenul este tri- și pentavalent.

ANTIMONIUL SAU STIBIUL Sb

Stare naturală. Antimoniul, ca și arsenul, se află în stare nativă în cantități mici. Sub formă de combinații îl găsim ca stibină Sb_2S_3, senarmontită Sb_2O_3 și sub formă de antimoniuri metalice.

Preparare. Se obține ca și arsenul, prin reducerea oxidului cu cărbune, sau prin topirea stibinei cu fier. În cazul cînd minereul se găsește ca sulfură, mai întîi se face prăjirea sulfurii, care trece în oxid de stibiu și care mai departe este redus cu cărbune. Reacțiile ce au loc în aceste procedee sînt următoarele:

$$\text{I} \begin{cases} 2\ Sb_2S_3 + 9\ O_2 = 6\ SO_2 + 2\ Sb_2O_3 \\ Sb_2O_3 + 3\ C = 3\ CO + 2\ Sb \end{cases}$$

$$\text{II} \quad Sb_2S_3 + 3\ Fe = 3\ FeS + 2\ Sb$$

Proprietăți fizice și chimice. Și stibiul, ca și arsenul, prezintă mai multe stări alotropice. Stibiul este metalic, strălucitor, alb-argintiu. Este bun conducător de căldură și electricitate. Stibiul negru se obține prin răcirea rapidă a vaporilor de stibiu sau la descompunerea hidrogenului stibiat în aer. Stibiul galben este instabil, trecînd la −50° în stibiu negru. Stibiul galben se dizolvă în sulfură de carbon și nu conduce curentul electric.

În general, stibiul este un element cu duritate mică (3), foarte casant, care se dilată la solidificare.

Scanned with OKEN Scanner

Ca proprietăţi chimice se aseamănă mult cu arsenul avînd însă caracterele metalice mai pronunţate.

În stare de vapori, molecula de antimoniu este teroatomică, la temperaturi ridicate ea fiind tri- sau biatomică.

Nu se oxidează în aer la temperatura ordinară; la cald se oxidează dînd Sb_2O_3. La cald, se combină direct cu halogenii, iar cu clorul chiar la rece. Apa şi acizii diluaţi nu reacţionează cu stibiul. La roşu, stibiul descompune vapori de apă. Reacţionează cu acidul azotic concentrat şi cu apa regală, aceştia oxidîndu-l în Sb_2O_3 şi Sb_2O_5. Cu acidul clorhidric concentrat reacţionează lent, dînd clorură de antimoniu şi hidrogen.

Încălzit la temperaturi mai ridicate, cu diferite metale, formează antimoniuri.

Se cunosc de asemenea combinaţii în care antimoniul joacă rolul de metal, ca de exemplu sulfatul de antimoniu. În combinaţii stibiul este tri- şi pentavalent.

Întrebuinţări. Este întrebuinţat la fabricarea aliajelor, mai ales aliat cu plumbul la confecţionarea literelor de tipar, a aliajelor de lagăre, plăci de acumulatori, ţevi de plumb etc. El se adaugă în aliaje, în special pentru a mări duritatea metalelor moi. ca plumbul, staniul etc.

BISMUTUL Bi

Stare naturală. Se află mai mult în stare nativă. Sub formă de combinaţii îl găsim răspîndit mai ales ca bismutină Bi_2S_3 sau ca oxid Bi_2O_3, carbonat sau sulfuri duble.

Preparare. Se obţine din oxidul de bismut, prin reducerea acestuia cu cărbune sau din sulfura de bismut, prin prăjirea acesteia şi obţinerea deci a oxidului de bismut, care apoi este redus cu cărbune.

Bismutul, astfel obţinut, nu este pur; el conţine impurităţi de arsen, plumb, fier, sulf etc. şi pentru a avea bismut pur se rafinează termic, sau se supune electrolizei o soluţie de clorură de bismut.

Proprietăţi fizice şi chimice. Bismutul este un corp solid, alb, cu strălucire metalică şi reflexe roşiatice; este casant, puţin dur (1,9—2,5), se topeşte la o temperatură relativ joasă 271° şi fierbe la 1 560°.

Cristalizează în romboedri, foarte apropiaţi de cub. Conduce curentul electric mai slab decît metalele.

Nu prezintă modificări alotropice. La trecerea bismutului din stare solidă în stare lichidă, el îşi măreşte volumul; particularitatea bismutului este că pe măsură ce se măreşte temperatura, creşte densitatea bismutului solid, trecerea din stare solidă în stare lichidă făcîndu-se cu o contractare de volum de 3 %.

La temperatura camerei nu se oxidează în aer; la cald trece în Bi_2O_3 iar încălzit în ozon dă Bi_2O_5.

Acidul azotic şi acidul sulfuric concentraţi îl atacă, dînd azotatul de bismut şi sulfatul de bismut; acidul clorhidric şi acidul sulfuric diluaţi nu-l atacă. Sub formă de pulbere reacţionează cu clorul, dînd clorura de

bismut, iar la cald reacționează și cu bromul și iodul; cu sulfu dă sulfură de bismut, iar cu metalele dă bismuturi.

În combinații, el este în majoritatea cazurilor trivalent și rareori pentavalent. Sărurile bismutului se hidrolizează foarte ușor în prezența apei, formînd săruri bazice insolubile.

Topit cu alte metale dă naștere la o serie întreagă de aliaje, ce se topesc la temperaturi joase.

Întrebuințări. Este utilizat la obținerea de aliaje ce se topesc ușor, ca: aliajul lui Wood (8 pBi, 4p ·Pb, 2p ·Sn, 2 p ·Cd) care se topește la 70°, aliajul Rosé (2 p ·Bi, 1 p ·Pb, 1 p ·Sn), care se topește la 944° și aliajul Lipowitz 15 p ·Bi, 4 p ·Sn și 3 p ·Cd) care se topește la 60°.

COMBINAȚIILE ARSENULUI, ANTIMONIULUI ȘI BISMUTULUI

Combinațiile cu hidrogenul. Se cunosc hidrurile AsH_3, SbH_3, BiH_3, toate fiind puțin stabile la cald. Dintre acestea, hidrogenul arseniat este mai stabil decît celelalte două, el fiind obținut prin tratarea arseniurilor metalice cu acizi, astfel:

$$As_2Zn_3 + 6\ HCl = 2\ AsH_3 + 3\ ZnCl_2$$

Mai poate fi obținut prin tratarea sărurilor de arsen cu zinc și acid clorhidric, cînd se obține însă împreună cu hidrogenul, conform reacțiilor:

$$Na_3AsO_3 + 3\ HCl = H_3AsO_3 + 3\ NaCl$$
$$Zn + 2\ HCl = ZnCl_2 + 2\ H$$
$$H_3AsO_3 + 6\ H = AsH_3 + 3\ H_2O$$

Ca și hidrogenul antimoniat, hidrogenul arseniat este un gaz foarte otrăvitor, cu miros de usturoi, greu solubil în apă. La o ușoară încălzire se descompune, dînd arsen (pată neagră) și hidrogen. Astfel se identifică atunci cînd el este în cantități mici (otrăvirea cu arsen).

Hidrogenul antimoniat, ca și hidrogenul bismutat, se prepară și are proprietăți asemănătoare hidrogenului arseniat.

Combinațiile cu halogenii. Se cunosc trihalogenurile și pentahalogenurile de arsen, antimoniu și bismut, cu excepția pentabromurii de arsen, pentaiodurii de arsen, pentaiodurii de antimoniu, ce nu au putut fi pînă în prezent preparate.

În general, trihalogenurile pot fi preparate fie din combinarea directă a elementelor, fie din tratarea trioxidului respectiv cu hidracizii respectivi, astfel:

$$2\ As + 3\ Cl_2 = 2\ AsCl_3$$
$$As_2O_3 + 6\ HCl = 2AsCl_3 + 3\ H_2O$$

Pentahalogenurile acestor elemente pot fi preparate fie din elemente, fie din trihalogenuri:

$$2\ As + 5\ Cl_2 = 2\ AsCl_5$$
$$AsCl_3 + Cl_2 = AsCl_5$$

Scanned with OKEN Scanner

Halogenurile de arsen, antimoniu sau bismut fumegă la aer, datorită faptului că ele hidrolizează cu apa :

$$AsCl_3 + 3\ H_2O \rightleftarrows H_3AsO_3 + 3\ HCl$$
$$SbCl_3 + H_2O \rightleftarrows SbOCl + 2\ HCl$$
$$SbCl_3 + 3\ H_2O \rightleftarrows Sb(OH)_3 + 3\ HCl$$
$$BiCl_3 + H_2O \rightleftarrows BiOCl + 2\ HCl$$
$$BiCl_3 + 3\ H_2O \rightleftarrows Bi(OH)_3 + 3\ HCl$$

Clorurile de antomoniu şi bismut, cu apă puţină, dau naştere deci la cloruri bazice (oxiclorură de antimoniu şi oxiclorură de bismut, numite şi clorură de antimonil, respectiv clorură de bismutil). Cu cantităţi mari de apă ele dau hidroxizii respectivi.

Halogenurile de antimoniu şi bismut reacţionează cu soluţiile clorurilor metalelor alcaline, dînd naştere la combinaţii complexe de forma $Na_3[SbCl_6]$ sau $Na[BiI_4]$. Ultima combinaţie complexă — iodobismutatul de sodiu — serveşte la determinarea analitică a alcaloizilor şi la obţinerea unor preparate farmaceutice.

Se cunoaşte şi o tetraclorură de antimoniu $SbCl_4$, de mică importanţă practică.

Combinaţiile cu oxigenul. Se cunosc următorii oxizi : As_2O_3, As_2O_5, Sb_2O_3, Sb_2O_5, Bi_2O_3, Bi_2O_5.

Oxizii în care arsenul şi stibiul sînt trivalenţi formează anhidride acide arsenioase şi antimonioase — deci cu apa ele dau naştere acizilor arsenios şi antimonios — iar oxizii în care arsenul şi antimoniul sînt pentavalenţi formează anhidride arsenice şi antimonice — deci cu apa ele dau naştere acizilor arsenic şi antimonic — conform reacţiilor :

$$As_2O_3 + 3\ H_2O = 2\ H_3AsO_3$$
$$As_2O_5 + 3\ H_2O = 2\ H_3AsO_4$$
$$Sb_2O_3 + 3\ H_2O = 2\ H_3SbO_3$$
$$Sb_2O_5 + 3\ H_2O = 2\ H_3SbO_4$$

Pentaoxidul de antimoniu este însă greu solubil în apă.

Topiţi cu metale, oxizii arsenului şi ai antimoniului dau naştere la arseniţi, respectiv antimoniţi şi la arseniaţi, respectiv antimoniaţi.

Anhidrida arsenioasă şi anhidrida antimonioasă au proprietăţi amfotere.

La anhidrida arsenioasă predomină proprietăţile acide, iar la anhidrida antimonioasă, cele alcaline.

Oxizii acestor elemente pot fi obţinuţi prin prăjirea sulfurilor, iar unii dintre aceştia prin arderea elementului respectiv în aer sau în oxigen :

$$2\ As_2S_3 + 9\ O_2 = 2\ As_2O_3 + 6\ SO_2$$

Anhidrida arsenioasă, numită şi arsenic sau şoricioaică, este un corp solid, alb, cu un gust dulceag, puţin dur, care sublimează cu uşurinţă, puţin solubil în apă ; se reduce uşor cu cărbune sau cu hidrogen în arsen metalic. Oxidarea As_2O_3 este însă anevoioasă şi trebuie să fie făcută cu

catalizatori. Este foarte otrăvitoare şi este folosită la otrăvirea dăunătorilor şi în medicină.

Anhidrida arsenioasă şi anhidrida antimonioasă pot reacţiona atît cu acizi, cît şi cu bazele, astfel :

$$Sb_2O_3 + 6\ HCl = 2\ SbCl_3 + 3\ H_2O$$
$$Sb_2O_3 + 6\ NaOH = 2\ Na_3SbO_3 + 3\ H_2O$$

Trioxidul de antimoniu reacţionează cu acidul sulfuric şi acidul azotic la cald, dînd sulfatul de antimoniu în $Sb_2(SO_4)_3$ şi azotatul de antimoniu, în care caz antimoniul are un caracter metalic. Şi aceste săruri se hidrolizează foare uşor cu apa, dînd săruri bazice de antimoniu, ca azotatul de antimonil $SbONO_3$, care cu multă apă se hidrolizează mai departe, dînd trioxid de antimoniu.

La antimoniu se cunoaşte şi un oxid de forma Sb_2O_4, de mică importanţă.

La bismut se cunosc BiO, Bi_2O_3, Bi_2O_4 şi Bi_2O_5, dintre toate important fiind Bi_2O_3, care este utilizat drept vopsea. Pentaoxidul de bismut are proprietăţi slab acide.

Cei mai importanţi acizi oxigenaţi ai arsenului şi antimoniului sînt :

H_3AsO_3	acidul arsenios	H_3SbO_3	acidul antimonios
H_3AsO_4	„ ortoarsenic	H_3SbO_4	„ ortoantimonic
$HAsO_3$	„ metaarsenic	$HSbO_3$	„ metaantimonic
$H_4As_2O_7$	„ piroarsenic	$H_4Sb_2O_7$	„ piroantimonic

Acidul arsenios şi acidul antimonios se obţin prin tratarea cu apă a oxizilor respectivi, după cum am văzut mai sus şi au următoarea formulă de constituţie :

$$\begin{matrix} & /O-H \\ As & -O-H \\ & \backslash O-H \end{matrix} \qquad \begin{matrix} & /O-H \\ Sb & -O-H \\ & \backslash O-H \end{matrix}$$

Acidul arsenios este un acid slab, de tăria acidului boric, avînd proprietăţi reducătoare. Pierzînd o moleculă de apă, el se transformă în acid metaarsenios $HAsO_2$.

Sărurile acestor doi acizi se numesc arseniţi şi antimoniţi şi se obţin din topirea oxizilor cu hidroxizii respectivi, conform reacţiei :

$$As_2O_3 + 6\ KOH = 2\ K_3AsO_3 + 3\ H_2O$$

Acidul antimonios se obţine prin tratarea trihalogenurilor de antimoniu cu hidroxizi alcalini :

$$SbCl_3 + 3\ NaOH = Sb(OH)_3 + 3\ NaCl$$

Arseniţii alcalini se dizolvă în apă, ceilalţi fiind greu solubili. Acidul antimonios are un caracter amfoter, el comportîndu-se şi ca acid şi ca bază. Acesta poate pierde apa, transformîndu-se în acid metaantimonios, conform reacţiei :

$$H_3SbO_3 = HSbO_2 + H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

Sărurile acestui acid se numesc metaantimoniți și au următoarea formulă de structură :

$$Sb\begin{matrix}=O\\-OH\end{matrix}$$

Acidul metaantimonios are un caracter amfoter, el reacționînd și cu acizii și cu bazele, astfel :

$$HSbO_2 + HCl = SbOCl + H_2O$$
$$HSbO_2 + NaOH = NaSbO_2 + H_2O$$

Arseniții, ca și antimoniții, pot fi neutri, primari sau secundari.

Arseniții de cupru sînt utilizați în vopsitorie, drept vopsea verde.

Acidul ortoarsenic H_3AsO_4 și *acidul ortoantimonic* H_3SbO_4 pot fi obținuți prin oxidarea arsenului sau antimoniului cu acid azotic, apă de clor, sau prin oxidarea trioxidului respectiv, în prezența apei, conform reacției :

$$3\ As + 5\ HNO_3 + 2\ H_2O = 3\ H_3AsO_4 + 5\ NO$$

Este un acid de tăria acidului ortofosforic, avînd proprietăți oxidante.

Formulele de constituție ale acestor doi acizi sînt :

$$O = As\begin{matrix}-O-H\\-O-H\\-O-H\end{matrix} \qquad O = Sb\begin{matrix}-O-H\\-O-H\\-O-H\end{matrix}$$

Încălzind acizii de mai sus obținem acidul piroarsenic, respectiv acidul piroantimonic, apoi acidul metaarsenic, respectiv acidul metaantimonic, pentru ca la sfîrșit să obținem pentaoxizii respectivi.

Sărurile acestor acizi se numesc arseniați și antimoniați. Ca și la fosfor, sărurile sînt de trei feluri : primare, secundare și terțiare. Arseniații primari sînt acizi, cei secundari și terțiari neutri, solubilitatea arseniaților fiind analoagă solubilității fosfaților. Cu sărurile de magneziu, ca și cu molibdatul de amoniu, arseniații reacționează în același mod ca și fosfații, dînd naștere la arseniații de magneziu și de amoniu și la arsenomolibdatul de amoniu.

De la bismut important este hidroxidul de bismut $Bi(OH)_3$; el se obține prin tratarea trihalogenurii cu hidroxizi alcalini :

$$BiCl_3 + 3\ NaOH = Bi(OH)_3 + 3\ NaCl$$

Hidroxidul de bismut nu manifestă caractere amfotere, el avînd numai caracter bazic. Prin încălzirea hidroxidului de bismut se obține compusul BiO(OH) — hidroxidul de bismutil — care are tot un caracter alcalin (spre diferență de $HSbO_2$ care are un caracter acid).

Combinațiile cu sulful. Topind un amestec de sulf cu arsen, antimoniu sau bismut, obținem trisulfura și pentasulfura respectivă, precum și alte sulfuri, aceasta depinzînd de proporția de sulf sau de arsen, antimoniu sau bismut din amestec. Sulfurile mai pot fi obținute și prin tratarea acizilor respectivi cu hidrogen sulfurat, într-un mediu puternic acid :

$$2\ H_3AsO_3 + 3\ H_2S = As_2S_3 + 6\ H_2O$$
$$2\ H_3AsO_4 + 5\ H_2S = As_2S_5 + 8\ H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

Aceste sulfuri sînt insolubile în acizi concentraţi ; ele se dizolvă însă în sulfuri alcaline, formînd sulfosărurile respective (sulfoarsenitul şi sulfoarseniatul), conform reacţiilor :

$$As_2S_3 + 3\ Na_2S = 2\ Na_3AsS_3$$

$$As_2S_5 + 3\ Na_2S = 2\ Na_3AsS_4$$

Spre deosebire de sulfurile de arsen şi antimoniu, sulfura de bismut nu se dizolvă în sulfurile metalelor alcaline.

PROPRIETĂŢILE FIZIOLOGICE ALE COMBINAŢIILOR ARSENULUI, ANTIMONIULUI ŞI BISMUTULUI

1. Arsenul sub formă de compuşi îl găsim în aproape toate vieţuitoarele, în cantităţi extrem de mici. În doze mari, combinaţiile arsenului sînt toxice.

Ingerat încetul cu încetul în cantităţi mici, organismul uman îl suportă pînă la 0,4 g zilnic, avînd un rol asemănător cu al stupefiantelor. Se dă în doze mici, ca arsenit de potasiu, la combaterea anemiei, iar combinaţiile organice, ca salvarsanul, servesc la combaterea sifilisului.

Arseniatul de calciu şi alţi compuşi sînt utilizaţi ca insecticide în pomicultură.

2. Antimoniul introdus prin tubul digestiv, în doze mici, nu este otrăvitor. Aceasta datorită faptului că compuşii se hidrolizează, dînd naştere la substanţe insolubile.

Astăzi, combinaţiile organice ale antimoniului sînt folosite în medicină, la combaterea sifilisului, sau drept vomitiv (emeticul).

3. Combinaţiile bismutului sînt toxice. În tubul digestiv însă, combinaţiile bismutului sînt inofensive, tot din cauză că acestea sînt insolubile. Compuşii bismutului sînt utilizaţi ca dezinfectanţi intestinali (subnitratul de bismut $BiONO_3$), ca dezinfectanţi externi (dermatolul), la obţinerea unor farduri, precum şi la combaterea sifilisului, ca iodobismutat de chinină, salicilat de bismut etc.

CARACTERE GENERALE ALE ELEMENTELOR ŞI COMPUŞILOR DIN GRUPA AZOTULUI

Fosforul, arsenul şi antimoniul prezintă diverse modificări alotropice ; la azot şi la bismut nu găsim modificări alotropice.

Toate elementele din această grupă se combină cu hidrogenul şi anume azotul direct, celelalte indirect, dînd compuşi gazoşi, analog constituiţi conform reacţiilor :

$$N_2 + 3\ H_2 = 2\ NH_3 + 12{,}2\ kcal/mol$$
$$P_4 + 6\ H_2 = 4\ PH_3 + 4{,}9\ kcal/mol$$
$$2\ As + 3\ H_2 = 2\ AsH_3 - 44{,}2\ kcal/mol$$
$$2\ Sb + 3\ H_2 = 2\ SbH_3 - 86{,}2\ kcal/mol$$

Scanned with OKEN Scanner

După cum se vede, stabilirea acestor compuşi scade de la azot la bismut, ultimii doi fiind endotermi şi puţin stabili. Caracterul electronegativ al acestei familii scade de la azot la antimoniu.

În prezenţa apei, amoniacul are proprietăţile unei baze, dînd cu acizii săruri de amoniu ; această proprietate se mai găseşte, mult mai puţin pronunţată însă, la hidrogenul fosforat şi lipseşte complet la hidrogenul arseniat, antimoniat şi bismutat.

Elementele acestei familii se combină uşor cu metalele, dînd compuşi stabili, numiţi azoturi, fosfuri, arseniuri, antimoniuri şi bismuturi.

Cu oxigenul, aceste elemente dau două feluri de oxizi importanţi, în care ele sînt tri- sau pentavalente.

Cu apă, în exces, oxizii pentavalenţi dau naştere acizilor azotic, fosforic, arsenic şi antimonic.

Pe cînd însă oxizii azotului şi ai fosforului au un caracter net acid, oxizii arsenului, antimoniului şi bismutului sînt indiferenţi. Deci, pe măsură ce greutatea atomică creşte, caracterul metaloidic scade, ajungînd ca ultimul element, bismutul, să aibă caracterul unui metal.

Sărurile acidului fosforic — fosfaţii — şi sărurile acidului arsenic — arseniaţii — au proprietăţi asemănătoare ; sărurile acestor acizi cu un acelaşi metal sînt izomorfe. În general, combinaţiile azotului şi fosforului (azoturile şi fosfurile) sînt săruri, pe cînd arseniurile, antimoniurile şi bismuturile se aseamănă cu aliajele.

Majoritatea halogenurilor acestor elemente sînt tri- şi pentavalente şi ele au proprietatea de a hidroliza cu apa, dînd acidul respectiv şi acidul halogenat respectiv.

Azotul, capul familiei, se desprinde mai mult de restul elementelor din familie, în special prin valenţa sa variabilă şi prin molecula sa biatomică la temperatura ambiantă. Pe cînd azotul este gazos, fosforul şi arsenul sînt solizi, iar ultimii doi, care sînt tot solizi, au un aspect metalic.

ELEMENTELE DIN GRUPA A IV-a A SISTEMULUI PERIODIC

Tabelul 48

Elementul	Simbolul	Greutatea atomică	Nr. de ordine	Punctul de		Valenţa
				topire	fierbere	
Carbon	C	12,01	6	circa 3 000°	3 467°	IV
Siliciu	Si	28,06	14	1 420°	2 600°	IV
Germaniu . . .	Ge	76,60	32	958°	2 700°	II, IV
Staniu	Sn	118,70	50	231,8°	2 270°	II, IV
Plumb	Pb	207,21	82	327,5°	1 620°	II, IV

În ceea ce priveşte structura electronică — ca şi în grupa precedentă — carbonul şi siliciul sînt strîns legaţi de celelalte trei elemente. Valenţa maximă a tuturor acestor elemente trebuie să fie aceeaşi — atît prin pierdere, cît şi prin cîştigare de electroni — şi egală cu patru. Ţinînd seamă că volumul atomic se măreşte prin trecerea de la carbon la plumb, tendinţa lor spre completarea stratului periferic pînă la opt electroni va slăbi o

dată cu creşterea greutăţii atomice, iar aceea pentru pierderea de electroni va creşte. Din această cauză, o dată cu trecerea de la carbon la plumb asistăm la o slăbire a caracterului metaloidic al elementelor şi la o dezvoltare a celui metalic.

Carbonul şi siliciul au tendinţa mai ales de a forma combinaţii covalente.

CARBONUL C

Stare naturală. În natură, carbonul se găseşte liber şi sub formă de combinaţii.

Combinat, carbonul se găseşte atît în regnul mineral, sub formă de carbonaţi, constituind uneori masive muntoase (ca piatra de var $CaCO_3$, dolomitul $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ etc.), cît şi în regnurile animal şi vegetal, sub formă de combinaţii minerale (cum este carbonatul de calciu din oase) sau organice, el constituind elementul fundamental al celulei vii. Carbonul se găseşte de asemenea în atmosferă, sub formă de bioxid de carbon (0,03%), precum şi în apă, atît sub formă de bioxid de carbon, cît şi sub formă de carbonaţi şi bicarbonaţi.

Însemnate cantităţi se mai găsesc în natură, sub formă de carbonat de sodiu $Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$, în apa şi pe fundul lacurilor sărate.

Liber, carbonul există în trei forme alotropice, diferite ca proprietăţi fizice: diamantul şi grafitul (care sînt forme cristaline), precum şi cărbunele amorf.

1. *Diamantul* este un carbon cristalizat, fie în octaedri, fie în dodecaderi romboidali (sistemul cubic); în cele mai multe cazuri el este incolor şi transparent; se cunosc însă şi varietăţi colorate, cum sînt varietatea neagră (carbonado) şi cea cenuşie (boort).

El a luat naştere prin cristalizarea carbonului în regiunile mai adînci ale scoarţei terestre, sub presiuni foarte mari. Astăzi, el se găseşte şi se extrage din depozite aluvionare, în India, Borneo, Brazilia, Africa de sud şi America de Nord, prin spălarea acestora cu un curent puternic de apă; diamantul, avînd o densitate mai mare ca celelalte materiale însoţitoare (densitatea este de 3,5), nu este antrenat. El este, alături de siliciura de titan şi carbura de bor, una din cele mai dure substanţe, ocupînd în scara durităţii locul 10[1].

Este infuzibil şi rău conducător de căldură şi electricitate. Încălzit la 2 000°, în absenţa aerului, diamantul trece în grafit; încălzit în aer sau oxigen, el arde la temperatura de 800°, dînd bioxid de carbon. Acizii şi bazele nu-l atacă.

Diamantul este utilizat ca piatră preţioasă, la tăiatul sticlei şi a diferitelor roci foarte dure, iar sub formă de pulbere, ca material de şlefuit.

2. *Grafitul* cristalizează în foiţe hexagonale, alcătuind o masă flexibilă, de culoare neagră-cenuşie, cu densitatea 2,2 şi duritatea 0,5—2; din cauza durităţii sale atît de mici, grafitul se poate zgîria cu unghia şi

[1] Scara de duritate: 1 talc, 2 gips, 3 calcit, 4 fluorină, 5 apatită, 6 ortoză, 7 cuarţ, 8 topaz 9 corindon, 10 diamant.

lasă urme pe hîrtie. Se găseşte sub formă de filoane, în U.R.S.S., Bavaria, Boemia, Ceylon, Africa, Spania şi Franţa, formînd în cele mai multe cazuri zăcăminte mari în granit, porfir şi gnais ; de asemenea, se mai găseşte şi în meteoriţi.

Spre deosebire de diamant, grafitul este relativ bun conducător de electricitate şi căldură.

A putut fi preparat sintetic, încălzind între doi electrozi de cărbune un amestec de nisip şi cărbune cu 5 % oxid de fier.

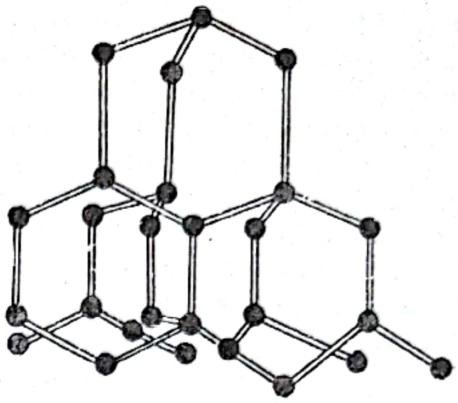


Fig 32. — Aşezarea atomilor de carbon în diamant

Încălzit, la adăpost de aer, într-un cuptor electric, el se volatilizează fără a se topi (sublimează). Încălzit însă la aer, el se combină direct cu oxigenul, la temperaturi mai joase decît diamantul (la 600°), transformîndu-se în bioxid de carbon şi lăsînd în general cam 50 % cenuşă (impurităţi). Oxidanţii îl transformă, după condiţiile de experienţă, fie în bioxid de carbon, fie în acid melitic $C_6(COOH)_6$, fie în acid grafitic $C_{11}O_5H_4$.

El este întrebuinţat la fabricarea creioanelor, creuzetelor, electrozilor, unsorilor de maşini etc.

Deosebirea dintre proprietăţile diamantului şi ale grafitului se explică prin diferenţa în structura lor internă. La diamant, atomii de carbon sînt aşezaţi la distanţe egale unii faţă de alţii, atomii găsindu-se în centrul unui tetraedru, în vîrfurile tetraedrului găsindu-se alţi atomi de carbon ; atomii de carbon sînt toţi legaţi covalent, din care cauză şi forţele de atracţie dintre ei sînt mari (fig. 32). La grafit însă, atomii de carbon legaţi tot covalent se află în vîrfurile unor hexagoane regulate, ce se află în plane paralele, distanţa dintre planele vecine fiind mai mare decît distanţa dintre atomii de carbon din hexagoane, din care cauză şi forţele de atracţie dintre atomii de carbon sînt mult mai mici, de unde şi densitatea redusă a grafitului (fig. 33).

3. *Cărbunele amorf* — numit impropriu astfel, căci şi în această formă atomii de carbon sînt dispuşi în reţele regulate — se găseşte în natură impur, sub formă de zăcăminte de cărbuni fosili : antracitul (95 % C), huila (85 % C), lignitul (65 % C) şi turba (60 % C).

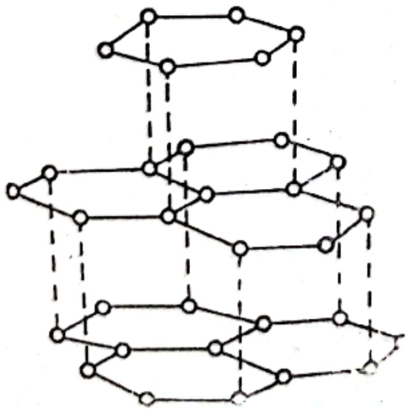


Fig. 33 — Aşezarea atomilor de carbon în grafit

Artificial, cărbunele amorf se obţine din descompunerea substanţelor hidrocarbonate la temperaturi ridicate, în lipsa aerului (distilare uscată sau pirogenare), sau prin arderea lor incompletă ; astfel se fabrică de exemplu cărbunele de lemn (mangalul), cărbunele de zahăr, cel animal, coxul metalurgic şi cel din uzinele de gaz aerian, cărbunele de retortă, negrul de fum, cărbunele activ etc. Cărbunele este insolubil în solvenţi obişnuiţi, dar este

solubil în unele metale topite — ca de exemplu în fier, nichel, cobalt, argint, platină etc. — în cantitate cu atît mai mare, cu cît temperatura este mai ridicată. Dacă răcirea metalului ce a solvit carbonul se face brusc, se obține diamant, iar prin răcirea moderată se obține grafit.

Cărbunele amorf se combină direct cu oxigenul la temperaturi mai joase decît grafitul și diamantul (la 300° și chiar la 100° în mod lent), transformîndu-se în bioxid de carbon sau în oxid de carbon. Această transformare are loc sub acțiunea oxidanților, ba chiar sub acțiunea vaporilor de apă, la roșu ; în acest din urmă caz se formează gazul de apă (amestec de oxid de carbon cu hidrogen), utilizat drept combustibil :

$$C + H_2O = CO + H_2$$

Cărbunele amorf are, în unele cazuri, o mare putere adsorbantă pentru gaze (1 cm^3 cărbune poate adsorbi de exemplu 188 cm^3 amoniac, 166 cm^3 acid clorhidric etc.) ; de asemenea, el mai poate adsorbi și unele substanțe colorante din soluțiile lor, folosindu-se ca decolorant.

Proprietăți chimice. Carbonul este tetravalent, în anumite combinații însă două valențe pot rămîne libere (nesaturate).

La temeperatura camerei, carbonul este inert ; el nu intră în reacție, la rece, decît cu oxidanții foarte puternici. La cald însă, el reacționează cu multe elemente. Nu se unește direct cu metalele alcaline, aurul, platina, staniul și bismutul.

a) Carbonul se combină cu hidrogenul pe la 1 100°, dînd naștere la metan, conform reacției :

$$2\ H_2 + C = CH_4$$

La temperatura arcului voltaic se formează acetilena C_2H_2 :

$$H_2 + 2\ C = C_2H_2$$

b) Cu halogenii, carbonul se combină la temperatura arcului voltaic. Fluorul însă atacă cărbunele amorf chiar la rece, cu aprindere.

c) În oxigen (aer), carbonul arde cu formare de CO_2 sau CO, după cantitatea de oxigen prezentă, dezvoltînd căldură :

$$C + O_2 = CO_2 + \cdots \text{kcal}$$
$$2\ C + O_2 = 2\ CO + \cdots \text{kcal}$$

Aceste reacții au loc la temperaturi ridicate, deoarece la temperatura camerei, viteza de reacție este prea mică. Temperatura la care se combină carbonul cu oxigenul depinde de gradul de diviziune al carbonului. Astfel, carbonul sub formă de pulbere foarte fină se poate aprinde cu oxigenul din aer chiar la temperatura camerei (de unde și exploziile ce pot avea loc în minele de cărbuni, unde este suficient o mică flacără ca explozia să aibă loc).

Această combinare poate avea loc nu numai cu oxigenul gazos, c și cu oxigenul luat de la compușii oxigenați ai metaloizilor și metalelor, din care cauză carbonul este reducător, după cum rezultă din următoarele reacții.

1. Acidul sulfuric este redus la cald de cărbunele amorf cu formare de bioxid de sulf, conform reacției :

$$2\ H_2SO_4 + C = CO_2 + 2\ SO_2 + 2\ H_2O$$

2. Sulfatul de sodiu, încălzit în stare solidă cu cărbune, este redus în sulfură de sodiu, conform reacției :

$$Na_2SO_4 + 2\ C = Na_2S + 2\ CO_2$$

3. Silicea este redusă în siliciu, care se combină apoi cu carbonul, spre a da carbura de siliciu — numită și carborundum — o substanță aproape tot atît de dură ca și diamantul :

$$SiO_2 + 2\ C = SiC + CO_2$$

Unele metale sînt însă mai avide pentru oxigen decît carbonul și din această cauză carbonul nu poate lua oxigenul din oxizii acestora ; din acest motiv, aceste metale vor putea reduce oxizii carbonului ; astfel, magneziul în pulbere reduce bioxidul de carbon, conform reacției :

$$CO_2 + 2\ Mg = 2\ MgO + C$$

d) Cu sulful, cărbunele amorf se combină la o temperatură înaltă, dînd naștere la sulfura de carbon :

$$C + 2\ S = CS_2$$

e) Cu azotul, carbonul nu se combină direct decît la temperaturi mari ; încălzit însă cu substanțe azotate, în prezența alcaliilor, carbonul dă naștere la cianuri, substanțe de tipul $Me - C \equiv N$, ca de exemplu cianura de potasiu $K - C \equiv N$.

La temperaturi ridicate, carbonul reacționează direct cu azotul, formînd dicianogenul C_2N_2.

f) Cu metalele — mai ales din familia fierului — carbonul se combină la temperaturi ridicate, dînd carburi (fonte, oțeluri) ; indirect, el se combină și cu metalele alcalino-pămîntoase, dînd carburile corespunzătoare, cum sînt carbura de litiu Li_2C_2, carbura de calciu sau carbidul CaC_2 etc. În cuptorul electric, carbonul se combină de exemplu cu aluminiul, dînd carbura de aluminiu Al_4C_3, pe care apa o descompune cu formare de metan :

$$Al_4C_3 + 12\ H_2O = 3\ CH_4 + 4\ Al(OH)_3$$

Carburile ce se formează cu fierul nu reacționează cu apa, iar cobaltul și nichelul dizolvă carbonul la temperaturi ridicate, fără a forma o combinație, căci prin răcire, carbonul dizolvat se depune sub formă de grafit.

g) Carbonul — mai mult decît oricare element din această grupă — se caracterizează prin lipsa foarte accentuată a tendinței de a trece în stare de ioni ; el nu manifestă nici caractere electropozitive, nici caractere electronegative. Combinațiile sale, în general, sînt covalente ; el se poate uni deci tot așa de bine și cu elementele electropozitive și cu cele electronegative, și cu el însuși, spre a forma în acest ultim caz diamantul, grafitul sau numeroase combinații organice.

Întrebuințări. Pe lîngă utilizările arătate mai înainte ale diamantului, grafitului și cărbunelui amorf, carbonul joacă un rol important în tehnică, la obținerea aliajelor, mai ales la obținerea fontei și a oțelurilor. Aliajele cele mai felurite se pot obține prin variația cantității de carbon

Scanned with OKEN Scanner

(sau a unor metale), ce se adaugă oţelurilor, ca de exemplu oţeluri de scule inoxidabile, magnetice, refractare etc.

Carbonul, ca şi grafitul, este utilizat la fabricarea electrozilor, la fabricarea pulberii negre, a măştilor împotriva gazelor, la extragerea unor metale din minereuri, la fabricarea unor vopseluri şi tuşuri.

COMBINAŢIILE CARBONULUI CU OXIGENUL

Carbonul formează cu oxigenul patru oxizi: oxidul de carbon CO, bioxidul de carbon CO_2, suboxidul de carbon C_3O_2 şi combinaţia $C_{12}O_2$ (aceştia doi din urmă fiind foarte instabili şi puţin importanţi).

OXIDUL DE CARBON

Oxidul de carbon este un gaz ce apare în produsele de ardere incompletă a carbonului sau a compuşilor săi (în gazul de iluminat, în fumul de ţigară etc.).

Prepararea. Oxidul de carbon se prepară atît pe cale industrială cît şi în laborator.

Metode industriale

1. Trecînd un curent de vapori de apă peste cărbune (cox) încălzit, la temperatura de peste 1 050°, se obţine un amestec de oxid de carbon şi hidrogen, numit gaz de apă, utilizat drept combustibil:

$$C + H_2O = CO + H_2$$

2. Trecînd un curent de bioxid de carbon peste cărbune (cox) încălzit, la temperaturi mai mari de 1 050°, se obţine un oxid de carbon aproape complet lipsit de bioxid de carbon; practic, reacţia se execută în cuptoare (gazogene), conţinînd coxul înroşit, peste care se trec gazele de ardere (aer încărcat cu bioxid de carbon), provenite din arderile unei părţi de cărbune în aer:

$$CO_2 + C = 2\,CO$$

Amestecul de oxid de carbon şi azot astfel obţinut se numeşte gaz de aer sau gaz de generator.

Metode de laborator

1. Acidul formic, descompus cu ajutorul căldurii sau al acidului sulfuric concentrat (care absoarbe apa formată din reacţie), dă naştere oxidului de carbon:

$$H-COOH = CO + H_2O$$

2. Acidul oxalic dă naştere, în aceleaşi condiţii, unui amestec de oxid de carbon şi bioxid de carbon; acesta din urmă poate fi îndepărtat însă sub formă de carbonat, spălînd amestecul de gaze cu o soluţie concentrată de hidroxid de potasiu:

$$\begin{array}{l} O=C-OH \\ \quad\quad | \\ O=C-OH \end{array} \longrightarrow CO + CO_2 + H_2O$$

$$CO_2 + 2KOH = K_2CO_3 + H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

Proprietăți. Oxidul de carbon este un gaz incolor, inodor ceva mai ușor decît aerul, puțin solubil în apă și care se lichefiază cu greutate la —190° și se solidifică la — 207°. Din cauza celor două valențe libere ale atomului său de carbon, el se poate fixa foarte ușor cînd este inspirat pe hemoglobina din sînge, transformînd-o în carboxihemoglobină; datorită acestui fapt, oxidul de carbon este toxic. O concentrație de 0,5 % oxid de carbon în aer provoacă în scurt timp moartea.

Aceleași valențe libere ale atomului de carbon fac ca oxidul de carbon să fie o substanță foarte reactivă, mai ales la cald, dînd reacții de adiție.

a) Oxidul de carbon se combină cu oxigenul, arzînd cu flacără albastră:

$$2CO + O_2 = 2CO_2$$

Oxigenul, ozonul și apa oxigenată nu oxidează oxidul de carbon la temperatura camerei; alți oxidanți îl oxidează la temperatura camerei, dar destul de încet (ca permanganatul de potasiu).

b) În reacție cu clorul, oxidul de carbon duce la un compus de adiție, numit fosgen:

$$CO + Cl_2 = COCl_2$$

Fosgenul, numit și clorură de carbonil, este un gaz toxic, mai greu decît aerul, cu miros de fîn putred, ce a fost întrebuințat ca gaz de luptă. Apa îl hidrolizează, conform reacției:

$$COCl_2 + H_2O = 2HCl + CO_2$$

Amoniacul îl transformă mai întîi în clorură de carbamil și apoi, uree, conform reacțiilor:

$$COCl_2 + NH_3 \longrightarrow O = C\begin{matrix}NH_2\\Cl\end{matrix} + HCl$$

Clorură de carbamil

$$O = C\begin{matrix}NH_2\\Cl\end{matrix} + NH_3 \longrightarrow O = C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + HCl$$

c) Cu hidroxidul de potasiu, oxidul de carbon dă naștere formiatului de potasiu HCOOK. Reacția se execută introducînd un curent de oxid de carbon sub presiune, într-o soluție de hidroxid de potasiu, încălzită la 120°:

$$CO + KOH = H-COOK$$

d) Din cauza proprietăților sale aditive, oxidul de carbon este un reducător puternic, în adevăr:

— Introducînd un curent de oxid de carbon într-o soluție de clorură paladoasă $PdCl_2$, se precipită paladiul metalic, ca o pulbere neagră, în timp ce fosgenul format în prima fază a reacției se descompune, cu apa prezentă, în acid clorhidric și bioxid de carbon:

$$PdCl_2 + CO = Pd + COCl_2$$
$$COCl_2 + H_2O = CO_2 + 2HCl$$

Reacția de mai sus este folosită în chimia analitică; cu ajutorul ei se pot identifica chiar urme de oxid de carbon.

Oxidul feric este redus la cald de oxidul de carbon în oxid feros:

$$Fe_2O_3 + CO = 2FeO + CO_2$$

În această reacție, fierul este trecut din trivalent în bivalent, deci s-a redus.

e) La temperaturi ridicate, oxidul de carbon se prezintă ca o anhidridă acidă și anume anhidrida acidului formic, din care el poate lua naștere prin deshidratare.

f) Oxidul de carbon poate reacționa cu metalele în anumite condiții de lucru, formînd combinații denumite carbonili metalici, care sînt combinații între radicalul CO și metalul respectiv. Dintre aceștia, important este nicheltetracarbonilul $Ni(CO)_4$, utilizat la obținerea nichelului.

Întrebuințări. Oxidul de carbon sub formă de gaz de apă sau gaz de generator este întrebuințat în industrie drept combustibil, iar în industria siderurgică ca reducător.

BIOXIDUL DE CARBON, ACIDUL CARBONIC ȘI CARBONAȚII

Stare naturală. Liber, bioxidul de carbon se găsește în cantități mici în aer (0,03—0,04%), provenind din respirația animalelor, din arderile vii ale substanțelor organice, din descompunerile biochimice (fermentații) și din emanațiile vulcanice. De asemenea și unele ape minerale conțin în soluție bioxid de carbon liber.

Combinat, se găsește sub formă de carbonați; de asemenea, se mai găsește în natură, fie alcătuind roci (calcarul $CaCO_3$, dolomitul $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, sideroza $FeCO_3$ etc.), fie dizolvat în apă, sub formă de carbonați și bicarbonați (cu bicarbonatul de calciu $Ca(HCO_3)_2$, carbonatul de sodiu Na_2CO_3 etc.).

Preparare. Bioxidul de carbon se obține atît prin metode industriale, cît și în laborator.

Metode industriale

Bioxidul de carbon apare ca un produs secundar în foarte numeroase industrii, fie ca rezultat al arderii combustibililor întrebuințați ca izvor de căldură și forță, fie ca rezultat al altor fenomene chimice.

a) Arderea tuturor combustibililor conținînd carbon (cărbuni, păcură, gaz metan etc.) duce la formarea de bioxid de carbon:

$$C + O_2 = CO_2$$

b) Prin descompunerea termică a pietrei de var, în industria varului sau a carbonaților alcalino-pămîntoși, se formează bioxid de carbon, încălzind piatra de var în cuptoare la temperaturi înalte (1 000°):

$$CaCO_3 = CO_2 + CaO$$

Acest bioxid de carbon, împreună cu cel provenit din combustibil întrebuințat la încălzire, formează cam 30% din volumul gazului ce iese din cuptoare. Captarea lui prin lichefiere este din această cauză neeconomică, gazul fiind prea sărac. Lichefierea se face însă după o prealabilă îmbogățire în bioxid de carbon; gazele ce ies din cuptoare se trec printr-o soluție de carbonat de sodiu, care fixează bioxidul de carbon sub formă de

Scanned with OKEN Scanner

bicarbonat de sodiu $NaHCO_3$, ce se separă. Bicarbonatul încălzit apoi, fie împreună cu soluția din care el a cristalizat, fie după o prealabilă filtrare și uscare, regenerează carbonatul de sodiu și pune în libertate bioxidul de carbon, ce se poate capta și lichefia :

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2NaHCO_3$$

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

c) În industriile de fermentare, bioxidul de carbon apare ca un produs secundar al transformării glucozei în alcool etilic, sub acțiunea drojdiei de bere :

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5OH + 2\ CO_2$$

Bioxidul de carbon dezvoltat este lichefiat prin simplă comprimare la temperatura ordinară și pus în comerț în cilindri de oțel.

Metode de laborator

a) Descompunerea carbonaților cu acizi duce la dezvoltare de bioxid de carbon. Obișnuit se întrebuințează carbonatul de calciu (marmora) și acidul clorhidric, operația făcîndu-se în aparatul Kipp :

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

b) Încălzirea peste 100° a bicarbonatului de sodiu uscat duce și la obținerea unui curent de bioxid de carbon, conform reacției :

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Proprietăți fizice. Bioxidul de carbon este un gaz, incolor, cu un gust acru. Se lichefiază și se solidifică ușor. Astfel, el poate fi lichefiat la 20° și la presiunea de 56,5 atmosfere, iar solidificarea lui se face la −57°. La evaporarea bioxidului de carbon lichid, temperatura scade pînă la −80°, dînd zăpada de bioxid de carbon.

Este mai greu decît aerul : 1 litru CO_2 la 0° cîntărește 1,9768 ; din această cauză, el se depune în partea de jos a încăperilor, dislocuind aerul. Nu este toxic decît în concentrații mari ; în locurile joase (pivnițe, haznale, peșteri), unde se produc cantități mari de CO_2 (ca în procesul de fermentație a mustului de struguri), pot avea loc accidente mortale, datorite deplasării aerului din încăpere.

Este solubil în apă ; 1 volum de apă dizolvă 2 volume de CO_2 la 0°.

Structura moleculei bioxidului de carbon este liniară :

$$O = C = O$$

Proprietăți chimice : Bioxidul de carbon prezintă următoarele proprietăți chimice :

a) Bioxidul de carbon este un oxidant pentru elementele a căror căldură de oxidare [1] este mai mare decît aceea dezvoltată de arderea

1) Prin căldura de oxidare se înțelege numărul de calorii dezvoltate la combinarea unui atom gram de oxigen cu elementul corespunzător.

carbonului pînă la bioxid de carbon. Dăm mai jos căldura de oxidare a cîtorva elemente:

$$Ca + O = CaO + 152 \text{ kcal/mol}$$
$$Mg + O = MgO + 143 \text{ kcal/mol}$$
$$2\,Al + 3\,O = Al_2O_3 + (3 \times 127) \text{ kcal/mol}$$
$$Si + 2\,O = SiO_2 + (2 \times 98) \text{ kcal/mol}$$
$$2\,K + O = K_2O + 86 \text{ kcal/mol}$$
$$H_2 + O = H_2O + 69 \text{ kcal/mol}$$
$$Fe + O = FeO + 64{,}6 \text{ kcal/mol}$$
$$C + 2\,O = CO_2 + (2 \times 48{,}6) \text{ kcal/mol}$$
$$S + 2\,O = SO_2 + (2 \times 35{,}5) \text{ kcal/mol}$$
$$C + O = CO + 29{,}6 \text{ kcal/mol}$$

Cu excepția sulfului, căldura de oxidare a tuturor elementelor de mai sus este mai mare decît aceea a carbonului, adică afinitatea oxigenului pentru aceste elemente este mai mare decît pentru carbon, aceste elemente fiind mai electropozitive decît carbonul. Ele vor lua deci oxigenul din bioxidul de carbon, din care cauză acesta din urmă se va comporta față de ele ca un oxidant. Astfel, aluminiul metalic deplasează carbonul-din bioxidul de carbon, cînd este încălzit la o temperatură înaltă:

$$4\,Al + 3\,CO_2 = 2\,Al_2O_3 + 3\,C\downarrow$$

Cărbunele format se poate uni cu aluminiul în exces, spre a da naştere carburii de aluminiu:

$$4\,Al + 3\,C = Al_4C_3$$

Tot astfel şi calciul este oxidat de bioxidul de carbon, cu formarea de oxid de calciu şi carbură de calciu (carbid), conform reacțiilor:

$$4\,Ca + 2\,CO_2 = 4\,CaO + 2\,C$$
$$Ca + 2\,C = CaC_2$$

Cu unele elemente însă, în anumite condiții, aceste reacții de reducere a bioxidului de carbon sînt limitate la formarea de oxid de carbon:

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$$

În prezența pulberii de nichel drept catalizator, reducerea bioxidului de carbon cu hidrogenul este mult mai avansată şi merge pînă la formarea de metan:

$$CO_2 + 4\,H_2 = CH_4 + 2\,H_2O$$

Astfel de reacții de reducere a bioxidului de carbon au loc şi sub influența radiațiilor ultraviolete; în aceste condiții, cum a arătat B e r t h e l o t, acțiunea hidrogenului asupra bioxidului de carbon duce la sinteza acidului formic:

$$CO_2 + H_2 = H{-}COOH$$

În aceleaşi condiţii, bioxidul de carbon reacţionează şi asupra apei, dînd acid formic şi punînd în libertate oxigen :

$$2\,CO_2+2\,H_2O=2\,H-COOH+O_2$$

Acest mod de comportare este foarte important; se obţin deci substanţe organice, plecînd de la apă şi bioxid de carbon. Asemenea reacţii se petrec şi în plantele verzi (cu clorofilă), care transformă bioxidul de carbon din atmosferă, cu ajutorul apei şi al radiaţiilor solare, în zaharuri şi oxigen, trecînd prin faza intermediară, ipotetică, de aldehidă formică, conform reacţiilor :

$$CO_2+H_2O=CH_2O+O_2$$
$$6\,CH_2O=C_6H_{12}O_6$$

Prima fază a acestor procese de reacţie — formarea pe această cale a aldehidei formice — nu a fost realizată pînă acum în laborator.

b) Cu amoniacul uscat, bioxidul de carbon poate reacţiona cu formare de carbamat de amoniu, ce se poate transforma apoi în uree. Astfel, trimiţînd un curent de bioxid de carbon în amoniac lichid sau punînd în contact un curent de bioxid de carbon şi unul de amoniac gazos, într-o incintă închisă, se formează carbamatul de amoniu :

$$CO_2+2\,NH_3 \longrightarrow O=C\begin{matrix}NH_2\\ O-NH_4\end{matrix}$$

Prin încălzire timp de 3—4 ore în autoclavă la 160°, carbamatul de amoniu este transformat apoi în uree (procedeul Martignon — Frejaques) :

$$O=C\begin{matrix}NH_2\\ O-NH_4\end{matrix} \longrightarrow H_2O+C\begin{matrix}NH_2\\ =O\\ NH_2\end{matrix}$$

c) Bioxidul de carbon se dizolvă puţin în apă. Fenomenul este chimic, deoarece prin dizolvarea în apă a bioxidului de carbon, acesta este convertit în acid carbonic, conform reacţiei :

$$CO_2+H_2O=H_2CO_3$$

Proporţia acidului carbonic în acest caz este însă mică (1%).Acidul carbonic se disociază electrolitic, cu formare de ioni de hidrogen şi de ioni de CO_3H^- şi CO_3^{--} :

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons CO_3H^- + H^+$$
$$CO_3H^- \rightleftharpoons CO_3^{--} + H^+$$

Gradul său de disociere este însă redus, acidul carbonic fiind un acid slab; astfel, numai unii indicatori (ca fenolftaleina) sînt sensibili faţă de aciditatea soluţiilor apoase de bioxid de carbon. Totuşi, unele metale sînt atacate de acidul carbonic; fierul, de exemplu, este atacat cu formare de bicarbonat de fier :

$$2\,H_2CO_3+Fe=Fe(HCO_3)_2+H_2$$

Scanned with OKEN Scanner

d) Bioxidul de carbon reacționează de asemenea cu numeroși oxizi metalici, dînd naștere la carbonați; astfel, oxidul de calciu este transformat de bioxidul de carbon în carbonat de calciu:

$$CO_2 + CaO = CaCO_3$$

Carbonații se pot obține și introducînd un curent de bioxid de carbon în soluția unei baze, sau tratînd această soluție cu o soluție apoasă de bioxid de carbon (acid carbonic); după raportul dintre acidul și baza care reacționează se pot forma, în aceste condiții, fie carbonați (cum este carbonatul de sodiu Na_2CO_3), bicarbonați (ca bicarbonatul de sodiu $NaHCO_3$).

$$H_2CO_3 + 2\ NaOH = Na_2CO_3 + 2\ H_2O$$
$$H_2CO_3 + NaOH = NaHCO_3 + H_2O$$

Carbonații solubili au în soluție o reacție alcalină, datorită hidrolizei:

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons NaHCO_3 + NaOH$$

Dimpotrivă, bicarbonații sînt foarte puțin hidrolizați la rece; totuși dacă barbotăm un curent de aer mai multă vreme într-o suspensie apoasă de bicarbonat de sodiu, se dezvoltă puțin bioxid de carbon, ceea ce dovedește că are loc următoarea reacție:

$$NaHCO_3 + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2O + NaOH$$

Hidroxidul de sodiu astfel format reacționează însă cu excesul de bicarbonat, convertindu-l în carbonat de sodiu:

$$NaHCO_3 + NaOH \rightleftharpoons Na_2CO_3 + H_2O$$

La fierbere, hidroliza bicarbonaților alcalini după această reacție este netă.

Întrebuințări. Bioxidul de carbon este întrebuințat la umplerea sifoanelor, la facerea unor băi medicinale, la obținerea amestecurilor refrigerente și în extinctoare, la stins incendiile.

Bioxidul de carbon mai este utilizat în industrie la obținerea sodei prin procedeul Solvay, în industria zahărului etc.

Se folosește deasemenea ca agent de conservare a unor alimente.

Sub formă solidă, este întrebuințat ca agent de răcire.

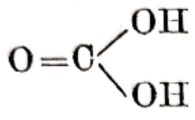
Carbonații și bicarbonații sînt utilizați la prepararea soluțiilor tampon, în medicină, la neutralizarea hiperaciditătii stomacale, în menaj, la obținerea prafurilor de copt (cînd se amestecă cu tartrat de potasiu sau fosfat disodic etc., întrebuințîndu-se în acest scop carbonatul de amoniu).

Acizii percarbonici

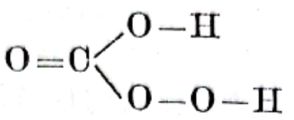
Oxidînd cu apă oxigenată sărurile acidului carbonic se obțin săruri ale acizilor percarbonici. Astfel, monoperoxicarbonatul se obține prin tratarea carbonatului de sodiu cu apă oxigenată, conform reacției:

$$Na_2CO_3 + H_2O_2 = Na_2CO_4 + H_2O$$

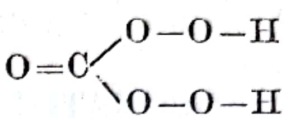
Această sare tratată cu un acid pune în libertate acidul monoperoxicarbonic H_2CO_4, care se cunoaşte numai în soluţie. La fel se cunoaşte şi acidul diperoxicarbonic H_2CO_5, ambii acizi, ca şi sărurile lor, fiind substanţe oxidante. Formulele desfăcute ale acestor acizi sînt :



Acid carbonic



Acid monoperoxicarbonic



Acid diperoxicarbonic

COMBINAŢIILE CARBONULUI CU SULFUL

Carbonul dă cu sulful doi compuşi, protosulfura de carbon CS solidă, de culoare roşie-brună şi sulfura de carbon CS_2, importantă fiind numai ultima.

SULFURA DE CARBON CS_2

Trecînd peste cărbune înroşit un curent de vapori de sulf, obţinem sulfura de carbon, în stare de vapori :

$$C + S_2 = CS_2$$

Sulfura de carbon este un lichid mobil, volatil, cu un miros neplăcut de varză stricată cînd este impură şi cu un miros plăcut eterat cînd este pură ; este foarte inflamabilă, insolubilă în apă, dar solubilă în alcool şi eter. Fierbe la 46,4° şi se solidifică la −112°.

Încălzită , ea se aprinde spontan şi se transformă într-un amestec de bioxid de carbon şi bioxid de sulf :

$$CS_2 + 3\ O_2 = CO_2 + 2\ SO_2$$

Sulfura de carbon este un foarte bun dizolvant. Ea dizolvă sulful, iodul, fosforul, grăsimile, cauciucul etc.

Dacă filtrăm sulfura de carbon în aer umed, pe filtru rămîn nişte cristale eflorescente, ce corespund unui hidrat de sulfură de carbon, a cărui formulă poate fi $2\ CS_2 . 3H_2O$. La suflarea aerului peste sulfura de carbon se obţine un alt hidrat $2\ CS_2 \cdot 2\ H_2O$.

Structura moleculei sulfurii de carbon este liniară :

$$S = C = S$$

Din punct de vedere chimic, sulfura de carbon se aseamănă în unele privinţe cu bioxidul de carbon. Astfel, după cum bioxidul de carbon dă cu oxizii metalici carbonaţi, sulfura de carbon dă cu sulfurile unor metale mixte substanţe de alcătuire asemănătoare, numite sulfocarbonaţi :

$$CS_2 + Na_2S = Na_2CS_3$$

Bioxidul de carbon descompune însă sulfocarbonații, cu formare de sulfură de carbon și hidrogen sulfurat :

$$Na_2CS_3 + H_2CO_3 = Na_2CO_3 + CS_2 + H_2S$$

Sulfura de carbon este utilizată la fabricarea mătăsii artificiale și ca dizolvant.

COMBINAȚIILE CARBONULUI CU AZOTUL

Dintre combinațiile carbonului cu azotul, cele mai importante sînt dicianogenul C_2N_2, acidul cianhidric HCN, acidul cianic HCNO și acidul tiocianic.

DICIANOGENUL

Dicianogenul, denumit și dicianul C_2N_2, se obține trecînd azot peste cărbune înroșit, la temperatura arcului voltaic :

$$2\,C + N_2 = C_2N_2$$

De asemenea, el se obține prin încălzirea cianurii de mercur :

$$Hg(CN)_2 = Hg + C_2N_2$$

Este un gaz incolor, foarte otrăvitor, care se lichefiază și se solidifică ușor. Are următoarea formulă de constituție :

$$\begin{matrix} C \equiv N \\ | \\ C \equiv N \end{matrix}$$

În apă se dizolvă hidrolizîndu-se, dînd naștere la o serie de compuși, între care doi acizi, acidul cianhidric și acidul cianic :

$$C_2N_2 + H_2O = HCN + HCNO$$

În prezența alcaliilor, în soluție diluată, se obțin sărurile respective, conform reacției :

$$C_2N_2 + 2\,NaOH = NaCN + NaNCO + H_2O$$

ACIDUL CIANHIDRIC HCN

Acidul cianhidric HCN, numit și acidul prusic. Se află în natură, în cantități mici, sub formă de combinații, în sîmburii de piersică, caise, migdale amare etc. Este un lichid incolor, care fierbe la 26,5° și se solidifică la −15°, avînd un miros de migdale amare. Este un acid slab, care se dizolvă ușor în apă, fiind extraordinar de toxic. Doza mortală este de 0,05 g.

În contact cu aerul arde, cu o flacără violacee, dînd naștere la apă, bioxid de carbon și azot, conform reacției :

$$4\,HCN + 5\,O_2 = 2\,H_2O + 4\,CO_2 + 2\,N_2$$

Scanned with OKEN Scanner

Se cunosc două forme ale acidului cianhidric şi anume o formă nitrilică şi alta izonitrilică :

Forma nitrilică Formă izonitrilică

Acidul cianhidric se găseşte mai ales sub formă nitrilică. Sărurile lui se numesc cianuri, şi sînt foarte toxice.

Acidul cianhidric poate fi obţinut din cianuri, prin tratarea acestora cu un acid, sau trecînd un amestec de oxid de carbon şi amoniac peste cărbune activ la cald, conform reacţiei :

$$CO + NH_3 = HCN + H_2O$$

Cianurile pot fi obţinute prin încălzirea amidurii de sodiu cu cărbune, conform reacţiei :

$$2\ NaNH_2 + C = Na_2N_2C + 2\ H_2$$
$$Na_2N_2C + C = 2\ NaCN$$

Cianurile alcaline sau alcalino-pămîntoase se dizolvă în apă ; ele hidrolizează cu apa, din care cauză au o reacţie alcalină, conform reacţiei :

$$KCN + H_2O = KOH + HCN$$

În general, celelalte cianuri sînt insolubile în apă, ele dizolvîndu-se însă în exces de cianură, dînd naştere la combinaţii complexe şi anume :

$$AgNO_3 + KCN = AgCN + KNO_3$$
$$AgCN + KCN = K\ [Ag(CN)_2]]$$

sau

$$FeCl_2 + 2\ KCN = Fe(CN)_2 + 2\ KCl$$
$$Fe(CN)_2 + 4\ KCN = K_4\ [Fe(CN)_6]$$ Ferocianura de potasiu

sau

$$FeCl_3 + 3\ KCN = Fe(CN)_3 + 3\ KCl$$
$$Fe(CN)_3 + 3\ KCN = K_3\ [Fe(CN)_6]$$ Ferioianura de potasiu

La tratarea ferocianurii de potasiu sau a fericianurii de potasiu cu acizi se obţin acizii corespunzători : acidul ferocianhidric $H_4\ [Fe(CN)_6]$ şi acidul fericianhidric $H_3\ [Fe(CN)_6]$, care sînt substanţe solide, foarte puţin stabile.

Cianura de sodiu sau cianura de potasiu sînt utilizate la obţinerea aurului sau a argintului, prin metoda cianurării şi în chimia analitică.

ACIDUL CIANIC

Acidul cianic HCNO se obţine din sărurile lui, numite cianaţi, ce iau naştere prin tratarea cu bioxid de staniu a cianurilor :

$$2\ NaCN + SnO_2 = 2\ NaCNO + Sn$$

Se cunosc doi acizi cianici — acidul cianic şi acidul izocianic — a căror formule de structură sînt :

$$\underset{\text{Acid cianic}}{H-O-C\equiv N} \qquad \underset{\text{Acid izocianic}}{O=C=N-H}$$

La fel se cunosc şi sărurile acestor acizi, care se numesc cianaţi şi izocianaţi.

ACIDUL TIOCIANIC

Acidul tiocianic HCNS, numit şi acid rodanic sau sulfocianhidric, ia naştere din tratarea sărurilor lui cu acizi minerali puternici. Sărurile lui, numite rodanuri, iau naştere din topirea cianurilor cu sulf, sau prin fierberea unei soluţii apoase de cianură cu sulf, conform reacţiei :

$$KCN + S = KCNS$$

Acidul tiocianic este un lichid uleios, foarte volatil, care fierbe la 103°.

Rodanurile sînt substanţe solide, care au proprietatea de a da o coloraţie roşie cu sărurile ferice, conform reacţiei :

$$3\,KCNS + FeCl_3 = Fe(CNS)_3 + 3\,KCl$$

COMBINAŢIILE CARBONULUI CU ELEMENTELE ELECTROPOZITIVE

Combinaţiile directe dintre carbon şi metal sau metaloid poartă numele de carburi. Carburile se împart în : carburi asemănătoare sărurilor, carburi metalice, carburi volatile şi carburi diamantine.

Carburile asemănătoare sărurilor, numite şi carburi saline, se obţin cu elementele din grupele I, II şi III. Sînt combinaţii rezistente faţă de căldură, dar care se hidrolizează în apă, dînd naştere hidroxidului respectiv şi unei hidrocarburi (metan sau acetilenă), astfel :

$$Na_2C_2 + 2\,H_2O = 2\,NaOH + C_2H_2$$
$$CaC_2 + 2\,H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2$$
$$Al_4C_3 + 12\,H_2O = 4\,Al(OH)_3 + 3\,CH_4$$

Carburile metalice se obţin prin combinarea carbonului cu unele metale din grupele IV-VIII. Acestea au aspect metalic, sînt bune conducătoare de electricitate, se topesc şi fierb la temperaturi foarte ridicate.

Carburile volatile sînt combinaţii între carbon şi metaloizii din grupele VI şi VII. Sînt combinaţii stabile, indiferente, ele aflîndu-se în stare gazoasă sau lichidă.

Carburile diamantine sînt combinaţii ale carbonului cu siliciul, borul, titanul, cromul etc. Nu au nici caracter salin şi nici caracter metalic, sînt foarte puţin volatile, au puncte foarte ridicate de topire şi

Scanned with OKEN Scanner

fierbere şi nu conduc curentul electric. Nu reacţionează cu acizii şi nu hidrolizează. Dar proprietatea lor cea mai importantă este duritatea, care este foarte mare. Astfel, carbura de siliciu, denumită şi carborundum, are aproape aceeaşi duritate ca diamantul, iar carbura de bor este chiar mai dură ca diamantul. Sînt întrebuinţate în industrie, la şlefuitul materialelor dure.

COMBINAŢIILE MINERALE ALE CARBONULUI IMPORTANTE DIN PUNCT DE VEDERE AGRICOL

În agricultură au importanţă unii carbonaţi sau unele materii carbonatate (ca cenuşa de diferite origini), datorită faptului că ele conţin elemente bazice fertilizante.

Dintre carbonaţi, unii au rolul de îngrăşăminte propriu-zise (carbonatul de potasiu, bicarbonatul de amoniu), alţii se întrebuinţează pentru efectele catalitice activante ale metalului salificat carbonat de mangan şi în sfîrşit carbonatul de calciu care se întrebuinţează fie pentru a da plantelor calciul necesar dezvoltării lor, fie pentru a ajuta asimilarea celorlalte elemente fertilizante, pentru a îmbunătăţi adică proprietăţile solului agricol.

Carbonatul de potasiu K_2CO_3 este o sare cristalină, albă, higroscopică şi delicvescentă, care cristalizează în soluţie apoasă şi conţine o cantitate de potasiu corespunzătoare la 57,02% oxid de potasiu. Din cauza preţului prea ridicat, sarea pură care are o mare întrebuinţare în industrie, nu se întrebuinţează în agricultură. Pentru scopuri agricole se folosesc diferite cenuşi de origine vegetală sau extracte de cenuşă, (cenuşă de lemn, de varech etc.).

Bicarbonatul de amoniu NH_4HCO_3 a fost studiat printre sărurile de amoniu întrebuinţate în agricultură.

Carbonatul de mangan $MnCO_3$ se găseşte în natură sub formă de minereuri (dialogită), amestecat de multe ori cu carbonatul de fier (sideroză) $FeCO_3$, sau cu calcarul. În stare pură, el se prezintă în cristale de culoare roz. Ca îngrăşămînt se foloseşte minereul natural, în prealabil măcinat. Astfel, îngrăşămîntul numit magnoză este constituit din carbonat de mangan şi carbonat de calciu, obţinut prin măcinarea minereului. Calcinarea acestui minereu duce la formarea unui amestec de oxizi de mangan şi var, întrebuinţat şi el ca îngrăşămînt, sub numele de var manganat. Ambele aceste produse conţin 15% mangan, calculat sub formă elementară.

Carbonatul de calciu $CaCO_3$ se găseşte în natură fie sub formă de rocă sedimentară amorfă (calcarul sau piatra de var, apoi creta şi dolomita $CaCO_3 \cdot MgCO_3$), fie în stare cristalină (marmora, calcita, aragonita). În agricultură nu se întrebuinţează însă piatra de var ca atare, ci fie varul nestins obţinut prin arderea în cuptoare a acesteia, fie un amestec de calcar, argilă şi nisip, *marna* care se găseşte sub formă de roci sedimentare.

Cenuşa vegetală. Orice ţesut vegetal supus arderii lasă după incinerare un rest de cenuşă, în care se găsesc sub formă de carbonaţi, sulfaţi,

fosfați etc. materii minerale fixe, care au intrat în alcătuirea acestui țesut. Aceste cenuși vegetale, care interesează agricultura îndeosebi prin conținutul lor în potasiu și fosfor, se întrebuințează ca îngrășământ fie direct, fie după o prelucrare care urmărește să obțină produse mai concentrate în elemente utile.

Astfel, în America de Nord, în Norvegia, U.R.S.S., Polonia resturile de material lemnos, după exploatarea pădurilor, sînt supuse arderii în grămezi sau în gropi. Cenușa astfel obținută are o compoziție ce diferă cu natura lemnului prelucrat, cu terenul etc., în general însă ea conține cam 8 — 16% oxid de potasiu și 1—3% anhidridă fosforică. Prin extracție repetată cu apă și evaporare ulterioară, sărurile solubile sînt eliberate de resturile de cărbune, pietriș etc., obținîndu-se astfel potasa de lemn, conținînd cam 60—70% carbonat de potasiu și aproximativ 4% anhidridă fosforică.

Astfel de cenuși potasice se mai obțin și din algele marine (varech), apoi din resturile de floarea-soarelui, rămase după recoltarea semințelor etc. Interesantă este din acest punct de vedere și prelucrarea drojdiilor de vin, a melaselor de sfeclă și a apelor încărcate cu săruri, obținute prin spălarea lînii brute.

Drojdiile rămase după fermentația alcoolică a mustului de struguri se adună și se presează, iar turtele obținute se ard după o prealabilă uscare la soare. Din 100 kg drojdii se poate obține astfel o cantitate de cenușă conținînd cam 17 kg potasă.

Melasele rămase după cristalizarea zahărului obținut din sfecla de zahăr conțin totalitatea sărurilor de potasiu din sfeclele prelucrate. Dacă zahărul conținut în aceste melase este supus fermentației alcoolice, borhotul ce rămîne după îndepărtarea alcoolului prin distilare se poate prelucra în vederea obținerii de săruri de potasiu. În acest scop, după o prealabilă neutralizare cu var, borhotul este evaporat pînă la uscare, apoi ars, iar cenușa astfel obținută se extrage cu apă. Extractele apoase, prin concentrare și cristalizare fracționată, separă sărurile de potasiu (carbonat, sulfat, clorură). Carbonatul de potasiu brut obținut în aceste condiții conține circa 87,5% carbonat de potasiu, 3,0% clorură de potasiu, 2,0% sulfat de potasiu, 6,5% carbonat de sodiu.

Lîna brută poate pierde prin spălare pînă la 80% din greutatea ei, sub formă de lanolină pură, praf, transpirație etc. Aceste impurități ale lînii conțin săruri organice de potasiu, solubile în apă. Apele de spălare, evaporate pînă la o consistență siropoasă, sînt lăsate să cadă treptat în cuptoare închise, unde se evaporă complet și unde reziduul rămas se aprinde și arde. Cenușa astfel formată conține potasiul sub formă de carbonat și de sulfat. Prin extracție cu apă, concentrare și cristalizare, aceste săruri se separă. Carbonatul de potasiu brut obținut conține circa 77% carbonat de potasiu, 4% sulfat de potasiu și 7% clorură de potasiu.

Prepararea cenușii vegetale. Spre a ne putea face o idee de cantitatea de substanțe minerale ce se găsește într-o plantă, într-o cereală, sau într-un produs oarecare vegetal, se procedează în mod obișnuit la arderea, adică la incinerarea materiei vegetale, obținîndu-se pînă la urmă o cenușă. Această cenușă nu reprezintă în mod riguros suma dife-

ritelor elemente metaloidice şi metalice conţinute în materialul analizat, deoarece în timpul incinerării se petrec diferite reacţii între substanţele minerale preexistente, precum şi între acestea şi acizii carbonic, sulfuric şi fosforic ce iau naştere prin arderea materiei organice; pe de altă parte, sărurile acizilor organici sînt transformate în carbonaţi; de asemenea nu tot sulful şi fosforul ce se găseşte sub formă de compuşi organici (proteine, lipide etc.) rămîne fixat în cenuşă ca sulfaţi sau fosfaţi, ci o parte se pierde alături de alte combinaţii volatile (de arsen, plumb, potasiu etc.).

Deci, prin incinerare, se constată că:

a) o parte a elementelor minerale ale ţesuturilor, fiind volatile, la temperatura de incinerare, se pierd parţial prin volatilizare;

b) o altă parte a elementelor minerale suferă alteraţii chimice, din care cauză apar în cenuşă sub o altă formă decît ele preexistă în ţesut.

Cu toate acestea, dacă incinerarea este efectuată în condiţii care să evite cît mai mult volatilizarea substanţelor minerale, adică dacă are loc la o temperatură cît mai puţin ridicată, atît incinerarea unei materii vegetale cît şi determinarea pe această cale a conţinutului ei în cenuşă ne pot da indicaţii foarte preţioase asupra conţinutului în substanţe minerale ce intră în alcătuirea acelei materii. În cenuşa obţinută se poate determina apoi proporţia diferitelor elemente.

În mod obişnuit, determinarea conţinutului în cenuşă a unei materii vegetale se poate face astfel: se incinerează o cantitate cîntărită de substanţă, într-o capsulă de platină sau de porţelan, ce se introduce într-un cuptor încălzit la aproximativ 500° (roşu-închis); cînd cenuşa este albă sau aproape albă, ea se cîntăreşte, apoi se arde din nou şi se cîntăreşte pînă la o greutate constantă.

În cazul materiilor vegetale bogate în zaharuri, amidon, grăsimi, substanţe proteice, cum sînt de exemplu seminţele, incinerarea după metoda de mai sus poate dura mai mult timp, din cauză că aceste substanţe pot da naştere la cărbune coxificat, greu combustibil, iar pe de altă parte, seminţele fiind în general bogate în fosfor şi potasiu, fosfatul de potasiu uşor fuzibil, ce ia naştere, face ca cenuşa să se topească adeseori chiar la temperatura de roşu-închis, astfel încît cărbunele inclus în topitură arde foarte greu. În acest din urmă caz, incinerarea se poate face uşor şi repede, după următoarea metodă dată de Bailley; o cantitate de 3 g materie vegetală se tratează cu 3 cm^3 dintr-o soluţie de 6 g acetat de magneziu anhidru la litrul de alcool de 96° (care corespunde la 1,5 mg oxid de magneziu); se aprinde alcoolul şi se incinerează apoi produsul într-un cuptor, timp de 3—4 ore, la temperatura de 700°. Din cantitatea de cenuşă cîntărită se scad cele 1,5 mg oxid de magneziu, adăugate sub formă de acetat de magneziu, apoi se raportează rezultatul la 100 g materie.

Valorile astfel obţinute sînt identice cu acelea date de incinerarea lentă la temperatura de 500°, deşi compoziţia cenuşii nu este aceeaşi în ambele cazuri. Într-adevăr, incinerarea la o temperatură joasă evită pe cît posibil volatilizarea, îndeosebi a clorurii de potasiu, care are loc în timpul incinerării la temperaturi înalte; în schimb, adăugarea de acetat de magneziu — ce se transformă prin ardere în oxid de magneziu — face ca proporţia

mai mare de sulf[1] şi fosfor organic să fie reţinută sub formă de sulfat şi de fosfat de magneziu, astfel încît pierderea de clorură de potasiu este compensată de cîştigul de sulf şi de fosfor.

Elementele cenuşii vegetale. Componenţii minerali care se găsesc totdeauna în cenuşa plantelor în cantitate mai mare sînt următorii :

— componenţi acizi : P_2O_5, SO_3, CO_2, HCl, SiO_2 ;

— componenţi bazici : K_2O, Na_2O, CaO, MgO, oxizi de fier şi de mangan.

Componenţii minerali sus-amintiţi ai cenuşii plantelor formează, alături de carbon, hidrogen, oxigen şi azot, elementele fundamentale ale plantelor, adică elementele care nu lipsesc niciodată din alcătuirea lor.

Forma sub care se găsesc diferitele elemente minerale în cenuşa plantelor este următoarea :

— fosforul, ca fosfat de potasiu, de calciu şi de magneziu ;

— sulful, ca sulfaţi ;

— clorul, ca cloruri ;

— siliciul, ca silice şi silicaţi ;

— carbonul, sub formă de carbonaţi.

Elementele bazice se găsesc în cenuşa plantelor sub formă de fosfaţi, sulfaţi şi carbonaţi.

Spre deosebire de cenuşă, în ţesutul vegetal elementele bazice (alcaline) se găsesc combinate nu numai ca fosfaţi, sulfaţi şi cloruri, ci şi sub formă de săruri alcaline ale acizilor organici, ca de exemplu : oxalaţi, malaţi, citraţi, tartraţi etc. Aceste săruri ale acizilor organici sînt convertite prin incinerare în carbonaţi şi fosfaţi, care dau cenuşii un caracter alcalin titrabil, din cauza hidrolizei alcaline a acestor combinaţii în soluţie.

Acest caracter alcalin al soluţiei este cu atît mai mare, cu cît cenuşa este mai bogată în carbonat. Cantitatea carbonaţilor în cenuşă depinde însă de proporţia elementelor acide (P_2O_5, SO_3 etc.) pe care le conţine ţesutul vegetal ; cînd această proporţie este suficient de mare pentru a salifica componenţii bazici (CaO, K_2O, MgO etc.) ai ţesutului vegetal, cantitatea carbonaţilor este foarte mică ; dimpotrivă, această cantitate creşte pe măsură ce proporţia componenţilor acizi este mică. Aşa, de exemplu, cenuşa seminţelor conţine puţini carbonaţi şi mulţi fosfaţi[2] ; invers, pentru restul ţesutului vegetal. Cenuşa seminţelor este deci mai puţin alcalină decît cenuşa celorlalte ţesuturi vegetale.

Cenuşa este un îngrăşămînt agricol bun, întrucît ea conţine în primul rînd potasiu, fosfor şi calciu, care sînt elemente nutritive pentru plante.

Pe lîngă potasiu, fosfor şi calciu, cenuşa conţine în cantităţi mici şi o serie întreagă de aşa-numite microelemente, al căror rol s-a dovedit a fi foarte important pentru dezvoltarea normală a plantelor. Acesta

---

[1] Bertrand spune că determinarea sulfului prin incinerarea seminţelor după metoda veche duce la valori aproximativ de 10 ori mai mici decît cele reale. De aceea, Bertrand recomandă determinarea sulfului prin oxidare pe cale umedă.

[2] Deoarece în seminţe conţinutul în P_2O_5 şi SO_3 este mai mare decît în paie, tulpini frunze etc.

este cazul borului, zincului, manganului şi încă a unui foarte mare număr de elemente.

Compoziţia cenuşii variază mult cu natura substanţei din care ea provine; astfel, cenuşa de brad conţine mai mult potasiu decît cea din paie de grîu, care conţine însă mai mult fosfor.

Conţinutul în substanţe nutritive ale cenuşii variază după originea cenuşii, astfel: 10 — 36 % potasiu, 2,5—7,8 % fosfor şi 6—3,5 % calciu.

În general, ramurile arborilor au mai multe substanţe nutritive decît trunchiul lor, paiele plantelor agricole, care au fost cultivate pe soluri bine lucrate şi îngrăşate, au mai multă cenuşă decît cele de pe solurile neîngrăşate şi lucrate rău.

Substanţele nutritive din cenuşa plantelor se află sub formă de combinaţii, ce sînt foarte uşor accesibile plantelor; circa trei părţi din totalul fosforului se află în cenuşă, sub formă uşor asimilabilă.

În solurile acide, cenuşa mai joacă şi rolul de neutralizator al aciditătii acestor soluri.

Un alt avantaj al utilizării cenuşii ca îngrăşămînt este şi faptul că ea nu conţine substanţe nocive pentru plante.

Cenuşa mai joacă şi rolul de a înlesni acumularea azotului în sol, rol pe care îngrăşămintele chimice nu-l au. Microorganismele din sol pun la dispoziţia plantelor azotul; prin micşorarea aciditătii solului se creează condiţii mai bune de dezvoltare a microorganismelor în sol şi deci se creează posibilitatea de acumulare mai mare a azotului. P. P. Soloviov a arătat că cenuşa din lemn, utilizată ca îngrăşămînt, a mărit cantitatea de azot din sol cu 47,4 — 123 kg la hectar.

COMBINAŢIILE ORGANICE ALE CARBONULUI

În afara combinaţiilor studiate pînă acum, carbonul mai formează încă o serie de combinaţii chimice, numite combinaţii sau substanţe organice.

Ce sînt substanţele organice?

Dacă încălzim o bucată de lemn sau de zahăr, de grăsime sau de carne, sau alte substanţe asemănătoare, ce servesc la construirea edificiului celulei animale şi vegetale sau care sînt în strînsă legătură cu acestea, vom constata că toate aceste substanţe se descompun treptat, lăsînd un depozit de *cărbune*. Din cauza originii lor animale sau vegetale, aceste substanţe, care sînt deci alcătuite în primul rînd din carbon, au fost numite *substanţe organice*. S-a crezut mult timp că ele nu pot lua naştere decît în organismele vii, sub acţiunea unei aşa-numite forţe vitale; în secolul al XIX-lea s-a dovedit însă că substanţe organice identice cu cele conţinute în organismele vii se pot reproduce şi în laborator, plecînd de la substanţe minerale şi fără influenţa nici unei forţe misterioase. Mai mult, chiar cercetări ulterioare au arătat că se pot prepara în laborator substanţe organice care nici nu există în natură şi că numărul acestora din urmă este mult mai mare decît al celor dintîi.

Scanned with OKEN Scanner

Studiul tuturor acestor substanţe, constituite în primul rînd, din carbon, şi al căror caracter fundamental este de a fi oxidabile, formează obiectul chimiei organice sau al chimiei carbonului şi compuşilor săi; toţi compuşii carbonului, cu excepţia acidului carbonic şi a sărurilor sale, adică cu excepţia compuşilor care sînt oxidaţi la maximum, formează deci substanţe organice.

Chimia organică studiază modul de formare şi de izolare a substanţelor organice, precum şi constituţia şi proprietăţile lor, adică modul de a reacţiona, modul lor de transformare chimică.

CICLUL CARBONULUI ÎN NATURĂ

La formarea scoarţei terestre carbonul a intrat în alcătuirea acesteia sub formă de carburi, iar în atmosferă a rămas ca oxid de carbon. Cînd temperatura pămîntului a scăzut, oxidul de carbon a reacţionat cu vaporii de apă din atmosferă, conform ecuaţiei:

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

Hidrogenul format s-a ridicat în părţile superioare ale atmosferei, iar bioxidul de carbon a rămas în aerul atmosferic.

Viaţa pe pămînt a apărut mult mai tîrziu, cînd datorită unor condiţii climatice proprii şi prezenţei bioxidului de carbon din aer s-au putut dezagrega rocile ce formau scoarţa terestră. Împreună cu apa şi sub acţiunea vîntului, temperaturii etc. bioxidul de carbon a luat parte la dezagregarea şi transformarea rocilor în silicaţi, la legarea calciului sub formă de calcar, la dizolvarea carbonaţilor din sol şi la transformarea acestora în sol în bicarbonaţi solubili; sub influenţa unor microorganisme, bicarbonaţii pot fi transformaţi din nou în carbonaţi de calciu insolubili, formînd rocile sedimentare calcaroase.

În acea epocă, atmosfera conţinea mici cantităţi de oxigen dar ea avea mult mai mult bioxid de carbon decît astăzi.

De asemenea carburile, care se aflau în interiorul pămîntului, venind în contact cu apa, au dat naştere la hidrocarburi, care au luat şi ele parte la formarea vieţuitoarelor.

Calea aceasta a transformărilor pe care le-a suferit materia a fost deosebit de lungă. La început carbonul — împrăştiat sub formă de atomi izolaţi în atmosfera incandescentă a soarelui — a intrat în alcătuirea celor mai simple substanţe organice care au luat naştere pe suprafaţa pămîntului: *hidrocarburile.*

Aceste hidrocarburi s-au transformat cu ajutorul oxigenului al apei şi al amoniacului în diferiţi derivaţi ai lor. Despre formarea acestor derivaţi ai hidrocarburilor, despre formarea unor substanţe organice mai simple, care se pot uni între ele în numeroase chipuri pentru a da naştere altor molecule mai complicate, avem astăzi dovezi sigure. A. Butlerov a arătat încă de acum 100 de ani că dacă dizolvăm formol în apa care conţine var stins şi lăsăm soluţia să stea cîtva timp într-un loc cald, se formează zahăr. Zahărul a luat naştere prin combinarea între ele a şase molecule

de formol, care au format astfel o moleculă mai mare. A. B a c h a lăsat să stea mai multă vreme o soluţie de formol împreună cu cianură de potasiu. S-au format în acest caz substanţe organice şi mai complicate decît acelea ale lui Butlerov. Ele aveau molecule gigantice şi prin alcătuirea lor se apropiau de acelea ale albuminelor, adică ale substanţelor ce alcătuiesc protoplasma oricărei celule.

Condiţiile care existau în apele fierbinţi ale oceanului din aceste îndepărtate epoci ale planetei noastre erau asemănătoare cu acelea în care B u t l e r o v şi B a c h şi-au făcut experienţele lor. De aceea, în oricare din punctele acestui ocean, în oricare băltoacă din această îndepărtată epocă geologică, s-au putut forma aceleaşi complicate substanţe organice, care au fost obţinute mai tîrziu de Butlerov, Bach şi de alţi învăţaţi din lume.

Prin urmare, în urma unor acţiuni petrecute între apă şi cele mai simple derivate ale hidrocarburilor — după o serie de transformări chimice succesive în apele oceanului primar — s-a format materialul din care este alcătuit astăzi corpul plantelor şi animalelor.

La început, această materie se afla în stare dizolvată; ea s-a concentrat şi apoi s-a organizat sub formă de aglomeraţii lichide, formînd picături care aveau proprietatea de a absorbi şi alte substanţe din mediul apos în care se găseau, de a se asocia şi de a creşte. Aceste picături, numite de olandezul J o n g *coacervate*, aveau la început o structură relativ simplă, dar încetul cu încetul, în contact cu mediul în care se găseau, au suferit schimbări însemnate, devenind din ce în ce mai complicate şi transformîndu-se pînă la urmă în fiinţe. Astfel apar fiinţele monocelulare, care apoi s-au asociat, formînd organisme din ce în ce mai complexe.

Primele vieţuitoare s-au format deci în apa oceanelor şi ele au fost probabil ierburile marine, moluştele, crustaceele etc. De aici, viaţa a trecut pe uscat, dînd naştere plantelor superioare şi apoi animalelor.

Ca urmare a apariţiei plantelor mari pe pămînt, care au luat din aer cantităţi mari de bioxid de carbon spre a-şi forma ţesuturile lor şi au eliminat oxigen, atmosfera a săracit treptat în bioxid de carbon, dar s-a îmbogăţit în oxigen.

Plantele absorb deci din aer bioxid de carbon şi dezvoltă în atmosferă un volum egal de oxigen. În frunzele verzi, bioxidul de carbon reacţionează cu apa, dînd naştere la combinaţii organice de ale carbonului, de tipul zahărului de struguri şi al amidonului:

$$6CO_2 + 6H_2O = C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

Animalele absorb din aer oxigenul şi elimină în atmosferă bioxidul de carbon, determinînd astfel arderea carbonului din substanţa lor organică:

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$

Acest fenomen, care formează actul respiraţiei la animale, este invers fenomenului de formare a materiei organice de către plante, fenomen ce poartă numele de *asimilaţie*.

În decursul veacurilor, resturile animalelor din mări, oceane şi lacuri, acoperindu-se treptat cu mîl şi nisip, s-au transformat în ţiţeiuri, scoţînd astfel din circuit importante cantităţi de carbon.

De asemenea, în urma mişcărilor pe care le-a suferit scoarţa pămîntului, o parte din ţesutul plantelor a intrat în interiorul pămîntului transformîndu-se în cărbuni fosili.

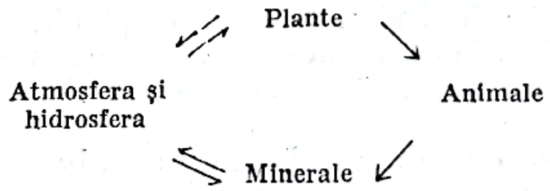
Prin respiraţia plantelor şi animalelor, precum şi prin dispariţia acestora o mare parte din carbonul organic se întoarce în atmosferă, ca bioxid de carbon, o altă parte fiind scoasă însă din circuit.

Cauzele care fac ca anumite cantităţi de carbon să iasă din ciclu sînt carbonizarea parţială a resturilor de plante sau de animale, spre a da naştere la cărbuni fosili sau petrol, cum am arătat mai sus, de asemenea şi reacţiile chimice ce au loc între bioxidul de carbon din atmosferă şi diferite roci.

Cauza care face ca noi cantităţi de bioxid de carbon să reintre în ciclul transformărilor, este întoarcerea carbonului din minereuri în atmosferă, în urma erupţiilor vulcanice, izvoarelor de gaze carbonice, acţiunii acidului azotic care se formează în timpul furtunilor asupra calcarului etc.

Prin lucrările făcute de mîna omului, ciclul carbonului este de asemenea modificat; astfel, tăierea pădurilor şi întrebuinţarea acestora drept combustibil, întrebuinţarea industrială a deşeurilor vegetale şi animale arderea pietrei de var, fac să varieze echilibrul dintre carbon şi bioxid de carbon, omul făcînd astfel ca noi cantităţi de carbon să fie transformate în bioxid de carbon, care poate reintra în ciclu.

Astăzi, procesele naturale care scot carbonul din bioxid de carbon şi-l transformă în combinaţii de ale carbonului sînt în genere de acelaşi ordin cu cantitatea de carbon din carbonul minereurilor, pe care omul le transformă în mod conştient în bioxid de carbon, ceea ce face ca pe un timp nu prea îndelungat ciclul carbonului în natură să se găsească în echilibru. Putem reprezenta ciclul carbonului în natură după următoarea schemă:



SILICIUL Si

Stare naturală. Siliciul se găseşte în natură numai combinat. După oxigen el este cel mai frecvent în scoarţa pămîntului (26%), combinaţiile sale oxigenate alcătuind partea principală a celor mai multe roci, ce apar mai ales ca bioxid de siliciu şi silicaţi.

Plantele iau din sol, împreună cu apa, şi mici cantităţi de silice coloidală, care se găseşte în cenuşa acestora.

Siliciul se găseşte constant în ţesutul vegetal, mai ales în ţesuturile gramineelor, equisitaceelor etc., ca silice SiO_2, precum şi în scheletele unor alge, infuzori, bureţi, în penele păsărilor şi părul animalelor. După cum carbonul este constituientul cel mai important din plante şi animale, si-

liciul este constituientul principal al mineralelor şi rocilor ce formează scoarţa pămîntului.

Prepararea siliciului se face prin mai multe metode.

a) Încălzind într-un cuptor electric la 1 800° un amestec de bioxid de siliciu (silice) şi cărbune, se formează siliciul liber, care se poate combina, în aceste condiţii, cu excesul de cărbune, spre a da naştere carburii de siliciu CSi; aceasta, încălzită la 2 200°, se disociază, formînd siliciul în stare de vapori, în timp ce cărbunele rămîne în cuptor, sub formă de grafit. Vaporii de siliciu, condensaţi la adăpost de aer, dau siliciul cristalin:

$$SiO_2 + C = CO_2 + Si$$
$$Si + C \rightleftharpoons SiC$$

b) Înlocuind cărbunele întrebuinţat la reducerea silicei cu magneziu metalic, se formează siliciura de magneziu. Aceasta, tratată cu acid sulfuric, dă naştere unui amestec de combinaţii hidrogenate ale siliciului, numite hidruri de siliciu sau silani (SiH_4, Si_2H_6 Si_3H_8 Si_4H_{10}, Si_5H_{12}), conform reacţiilor:

$$SiO_2 + 2Mg = 2MgO + Si$$
$$Si + 2Mg = Mg_2Si$$
$$Mg_2Si + 2H_2SO_4 = 2MgSO_4 + SiH_4$$

Amestecul de silani se descompune apoi prin încălzire în hidrogen şi siliciu amorf, care poate fi cristalizat prin topire în zinc metalic:

$$SiH_4 = 2H_2 + Si$$
$$Si_2H_6 = 3H_2 + 2Si$$

c) În loc de magneziu poate fi utilizat aluminiul, reacţia ce are loc fiind următoarea:

$$4Al + 3SiO_2 = 2Al_2O_3 + 3Si$$

d) Metoda cea mai nouă de obţinere a siliciului este prin reducerea silicei cu carbid, conform reacţiei:

$$2CaC_2 + 5SiO_2 = 5Si + 2CaO + 4CO_2$$

Proprietăţi fizice. Siliciul este un element solid, care prezintă două modificări alotropice: siliciul amorf şi siliciul cristalizat (în sistemul cubic). Cel amorf este o pulbere brună, cel cristalizat este cenuşiu, cu un luciu metalic, bun conducător de căldură şi electricitate, conductibilitatea lui crescînd o dată cu creşterea temperaturii, ca la electroliţi. Reţeaua cristalină se aseamănă cu aceea a diamantului.

Siliciul amorf se dizolvă în unele metale topite, ca: aluminiu, zinc, staniu, plumb etc.

Proprietăţi chimice. Siliciul este un element tetravalent ce poate reacţiona direct, atît cu metaloizii, cît şi cu unele metale.

a) Halogenii atacă siliciul şi anume fluorul, chiar la rece şi cu incandescenţă, iar clorul, bromul şi iodul, numai la cald, cu formarea tetrahalogenurilor corespunzătoare:

$$Si + 2F_2 = SiF_4$$

Scanned with OKEN Scanner

b) Siliciul arde în oxigen, dînd naştere bioxidului de siliciu SiO_2, într-o reacţie foarte exotermă. De asemenea, el se combină şi cu vaporii de sulf, formînd sulfura de siliciu :

$$Si + O_2 = SiO_2$$
$$Si + 2S = SiS_2$$

c) Cu azotul, borul şi carbonul, siliciul se combină la temperaturi înalte. Fosforul, arsenul şi antimoniul nu au nicio acţiune asupra siliciului.

d) Cu multe metale — ca stronţiu, calciu, bariu, magneziu fier, mangan, crom, platină, dă siliciuri (siliciura de magneziu Mg_2Si, FeSi, Cu_3Si, Cr_3Si etc.). Se constată că în siliciuri nu există o relaţie între valenţa elementelor ce compun siliciura. Siliciurile sînt dure şi stabile la temperaturi ridicate.

e) Acizii în soluţie, cu excepţia acidului fluorhidric, nu atacă siliciul; acidul fluorhidric gazos atacă siliciul, cu formare de tetrafluorură de siliciu

$$Si + 4HF = 2H_2 + SiF_4$$

În soluţie însă, tetrafluorura de siliciu se combină cu excesul de acid fluorhidric, dînd acidul hexafluorosilicic $H_2[SiF_6]$:

$$Si + 6HF = 2H_2 + H_2[SiF_6]$$

Un amestec de acid azotic şi acid fluorhidric atacă însă uşor siliciul dînd acidul hexafluorosilicic.

f) Soluţiile diluate de alcali îl dizolvă cu uşurinţă, conform reacţiei :

$$Si + 2KOH + H_2O = K_2SiO_3 + 2H_2$$

Întrebuinţări. Siliciul sub formă de aliaje ca ferosiliciu, găseşte utilizări în practică la confecţionare cazanelor rezistente la agenţii chimici sau ca dezoxidanţi, la îndepărtarea oxidului de fier Fe_2O_3 din fontă.

Fierul cu 4% siliciu are o mare permeabilitate magnetică şi este utilizat la confecţionarea transformatorilor electrici.

COMBINAŢIILE SILICIULUI CU HIDROGENUL

Combinaţiile siliciului cu hidrogenul poartă numele de silani. Prin tratarea siliciurilor — de exemplu siliciura de magneziu — cu apă sau cu un acid, se obţine hidrogenul siliciat :

$$Mg_2Si + 4H_2O = 2Mg(OH)_2 + SiH_4$$
$$Mg_2Si + 4HCl = 2MgCl_2 + SiH_4$$

Tot astfel pot fi obţinuţi şi alţi silani, ca Si_2H_6, Si_3H_8, Si_4H_{10} , Si_5H_{12}, Si_6H_{14} etc. Silanii sînt asemănători hidrocarburilor, însă au o stabilitate mult mai mică, descompunîndu-se în aer, la cald sau în apă, cu formare de hidrogen gazos. Această stabilitate mică a silanilor se datoreşte legăturii mai slabe dintre atomii de siliciu decît dintre atomii de carbon.

Silanii sînt otrăvitori, au proprietăţi reducătoare şi un miros urît.

Silanii cu un număr mic de carbon (ca SiH_4 şi Si_2H_6) sînt gazoşi, ceilalţi sînt lichizi.

Scanned with OKEN Scanner

COMBINAȚIILE SILICIULUI CU HALOGENII

Halogenurile siliciului au formula $Si(HAl)_4$ și sînt combinații stabile ce iau naștere din unirea directă a siliciului cu halogenii respectivi. Tetrafluorura de siliciu SiF_4 este un gaz tetraclorura și tetrabromura de siliciu sînt lichide, iar tetraiodura de siliciu este solidă.

Tetrafluorura de siliciu prezintă o importanță deosebită, deoarece prin transformare în SiF_4 se pot recunoaște și determina siliciu, silicea și silicații. Într-adevăr, silicea și silicații sînt atacați de acidul fluorhidric, cu formare de tetrafluorură de siliciu gazoasă:

$$SiO_2 + 4\,HF \rightleftharpoons SiF_4 + 2\,H_2O$$

Această reacție, fiind reversibilă din cauza apei formate ce tinde să hidrolizeze tetrafluorura de siliciu, nu poate fi completă decît dacă se lucrează într-un mediu anhidru, de exemplu în prezența acidului sulfuric concentrat, care fixează apa. Obișnuit, prepararea fluorurii de siliciu se face tratînd fluorura de calciu cu silice și cu acid sulfuric concentrat, care are rolul de a pune în libertate acidul fluorhidric din fluorura de calciu și de a absorbi, în același timp, apa conform reacției:

$$SiO_2 + 2\,CaF_2 + 2\,H_2SO_4 = SiF_4 + 2\,CaSO_4 + 2\,H_2O$$

Tetrafluorura de siliciu este un gaz fumegător în aer, din cauza umidității care o descompune:

$$SiF_4 + 2\,H_2O \longrightarrow SiO_2 + 4\,HF$$

În prezența acidului fluorhidric în soluție apoasă, fluorura de siliciu dă naștere acidului hexafluorosilicic, denumit și acid silicofluorhidric:

$$SiF_4 + 2\,HF = H_2\,[SiF_6]$$

Acest acid se formează și cînd introducem silicea sau un silicat într-un exces de soluție apoasă de acid fluorhidric, în care caz nu se mai observă dezvoltarea de tetrafluorură de siliciu:

$$SiO_2 + 6\,HF = H_2\,[SiF_6] + 2\,H_2O$$

Introducînd în apă un curent de fluorură de siliciu, acesta se descompune, cu formarea unui gel de silice hidratată; totodată, acidul fluorhidric ce ia naștere din această descompunere se combină cu excesul de fluorură de siliciu, dînd acid hexafluorosilicic:

$$SiF_4 + 4\,H_2O = SiO_2.\,2\,H_2O + 4\,HF$$
$$2\,HF + SiF_4 = H_2\,[SiF_6]$$

sau în total:

$$3\,SiF_4 + 4\,H_2O = 2\,H_2\,[SiF_6] + SiO_2 + 2\,H_2O$$

O treime din siliciu este precipitat sub formă de silice hidratată.

Fluorura de siliciu are deci proprietatea de a fixa ușor acidul fluorhidric, devenind astfel stabilă în soluție apoasă, sub formă de acid hexafluorosilicic. Acesta din urmă se disociază însă prin încălzire, din care cauză soluțiile sale apoase nu pot fi concentrate:

$$H_2\,[SiF_6] \rightleftharpoons SiF_4 + 2\,HF$$

Scanned with OKEN Scanner

Acidul hexafluorosilicic este un acid bibazic tare, comparabil acidului sulfuric, care formează în soluţie apoasă anioni complecşi $[SiF_6]$ şi cationi de hidrogen. Se cunosc numeroase săruri ale sale, numite hexafluorosilicaţi, toate solubile în apă în afară de cea de potasiu $K_2[SiF_6]$. Acidul hexafluorosilicic serveşte din această cauză ca reactiv de precipitare pentru potasiu din soluţie. Hexafluorosilicaţii sînt descompuşi la 100° de hidroxizii alcalini în soluţie, cu formare de silice şi fluorură alcalină :

$$Na_2[SiF_6] + 4\,NaOH = 6\,NaF + SiO_2 \cdot 2H_2O$$

Acidul hexafluorosilicic este un antiseptic puternic, ce se foloseşte în industria berii, la distrugerea unor microorganisme, iar fluosilicaţii de sodiu sau bariu se utilizează la combaterea dăunătorilor agricoli.

Fluosilicatul de sodiu mai este utilizat la prepararea emailurilor, iar cel de magneziu sau de zinc la obţinerea cimentului impermeabil.

Tetraclorura de siliciu se obţine trecînd la cald clor peste siliciu, sau peste un amestec de silice şi cărbune :

$$Si + 2\,Cl_2 = SiCl_4$$

$$SiO_2 + 2\,C + 2\,Cl_2 = SiCl_4 + 2\,CO$$

Tetraclorura de siliciu este lichidă şi ca şi tetrafluorura hidrolizează cu apa, chiar cu vaporii de apă din atmosferă, dînd acidul ortosilicic şi acidul clorhidric :

$$SiCl_4 + 4\,H_2O = H_4SiO_4 + 4\,HCl$$

Este utilizată la obţinerea ceţii artificiale.

Tetrabromura şi tetraiodura de siliciu nu prezintă importanţă tehnică.

COMBINAŢIILE SILICIULUI CU OXIGENUL

Se cunosc doi oxizi, monoxidul de siliciu SiO, de mică importanţă tehnică şi bioxidul de siliciu SiO_2.

BIOXIDUL DE SILICIU SiO_2, denumit şi silice. Este foarte răspîndit în natură şi se găseşte mai ales sub formă cristalină, cum sînt cuarţul cristalin sau cristalul de stîncă, cuarţul fumuriu etc., şi mai puţin în formă amorfă, cum sînt opalul, pămînturi de infuzorii (Kieselguhr) etc.

Silicea cristalizată se prezintă în trei forme cristaline cuarţul, tridimitul şi cristobalitul.

Silicea amorfă se prezintă sub formă anhidră (SiO_2) sau hidratată ($SiO_2 \cdot nH_2O$). Forma anhidră se obţine industrial, topind cuarţul la temperatura de 1 800° ; astfel se prepară sticla de cuarţ. Această sticlă, ca şi cuarţul cristalizat, are o serie de proprietăţi, foarte importante şi anume :

— are un coeficient de dilatare mic, de 100 de ori mai mic decît sticla ordinară ;

— este bună izolatoare de electricitate ;

— suportă variaţii bruşte de temperatură ;

— este transparentă, pentru lumina ultravioletă, spre deosebire de sticla ordinară ;

— rezistă la acţiunea acizilor, cu excepţia acidului fluorhidric ;

— are o duritate mare şi nu se topeşte decît la flacăra oxihidrică.

Cuarţul cristalizează în sistemul hexagonal, avînd forma stabilă pînă la temperatura de 870°; între 870 şi 1 470° silicea o găsim ca tridimit, iar cristobalitul este forma stabilă între 1 470 şi 1 710°.

Indiferent de forma cristalină în care se află silicea, atomul de siliciu este legat covalent de patru atomi de oxigen şi este aşezat în mijlocul unui tetraedru, în vîrfurile căruia se află atomii de oxigen. Oxigenii din vîrfurile tetraedrului sînt apoi legaţi de alţi atomi de siliciu, ce se află în centrele altor tetraedri şi aşa mai departe.

Silicea hidratată — cum este pămîntul de infuzorii (Kieselguhr), format prin descompunerea resturilor de scoici microscopice ale diatomeelor — constituie o pulbere uşoară, mult întrebuinţată din cauza porozităţii şi a proprietăţilor sale adsorbante ca izolant împotriva căldurii şi sunetelor, precum şi ca masă filtrantă şi adsorbantă.

Nisipul este format din particule de roci, în care predomină mai ales silicea, în majoritate sub formă de cuarţ.

Nisipul pur este de culoare albă, dar de multe ori este colorat în galben sau roşu, datorită impurităţilor, mai ales a conţinutului în fier.

Preparare. Silicia se obţine astfel:

a) Silicea anhidră se poate obţine fie arzînd siliciul în oxigen, fie calcinînd silicea hidratată:

$$Si + O_2 = SiO_2$$

$$SiO_2 \cdot nH_2O = n\,H_2O + SiO_2$$

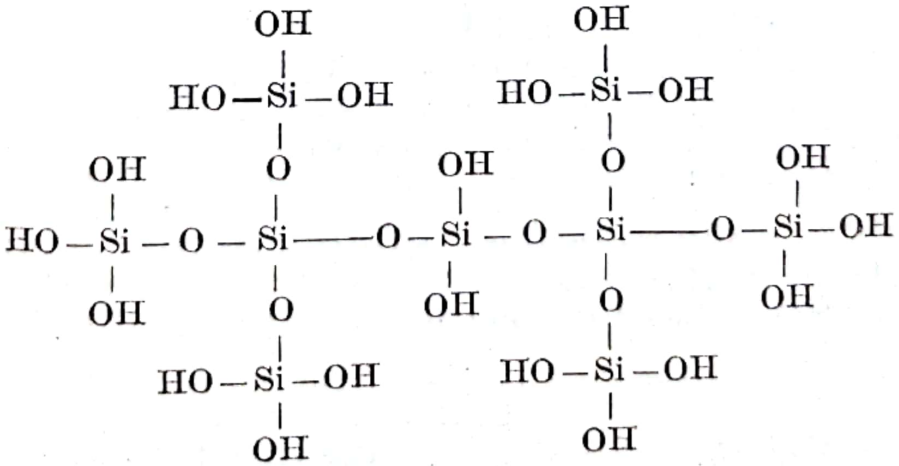
b) Silicea hidratată, în diferite grade de hidratare, se poate obţine uşor prin:

— acţiunea apei asupra fluorurii de siliciu, după cum am văzut;

— acţiunea acizilor asupra silicaţilor alcalini, solubili; astfel, acidul clorhidric poate descompune silicatul de sodiu, conform reacţiei:

$$Na_2SiO_3 + 2\,HCl = 2\,NaCl + H_2SiO_3 \quad \text{deci } SiO_2 \cdot 2\,H_2O$$

Silicea hidratată, obţinută pe aceste căi, formează geluri, în care moleculele de SiO_2 se găsesc combinate cu moleculele de apă, formînd lanţuri mai mult sau mai puţin ramificate, care sînt de fapt reţele de atomi de siliciu, oxigen şi hidrogen, ca de exemplu:



Cunoaștem din această cauză mai mulți hidrați ai silicei — cu grade de hidratare diferite — care fiind supuși acțiunii căldurii se descompun, deshidratîndu-se treptat pînă la silice anhidră, astfel:

$$3\ H_2SiO_3 \xrightarrow{\text{uscat în vacuum}} H_2O + 3\ SiO_2 \cdot 2H_2O$$

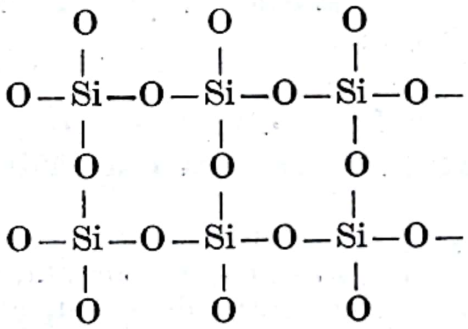
$$3\ SiO_2 \cdot 2H_2O \longrightarrow H_2O + 3\ SiO_2 \cdot H_2O$$

$$3\ SiO_2 \cdot H_2O \xrightarrow[\text{la roșu}]{\text{la 120°}} H_2O + 3\ SiO_2$$

Toate varietățile de silice hidratată se dizolvă într-o soluție de 1 % carbonat de sodiu, fapt ce permite să le separăm de formele cristaline care nu sînt atacate nici la 100°.

Proprietăți fizice. Cuarțul se topește la 1 650°, dar înainte de a se topi, el se înmoaie pe la 1 500°. Datorită acestei proprietăți, el poate fi prelucrat ca și sticla, obținîndu-se vase, deosebit de rezistente față de acizi.

Molecula silicei este foarte polimerizată, astfel că formularea ei corectă ar fi $(SiO_2)_n$:



a) Silicea este o anhidridă acidă, care dă cu bazele silicați. Astfel, încălzind silicea sau un gel de silice cu hidroxid de sodiu topit sau în soluție concentrată, sau cu carbonat de sodiu solid, se obține silicatul de sodiu, denumit și sticlă solubilă:

$$SiO_2 \cdot H_2O + 2\ NaOH = Na_2SiO_3 + 2\ H_2O$$

$$SiO_2 + Na_2CO_3 = Na_2SiO_3 + CO_2$$

De altfel și silicea anhidră dă naștere la silicați, dacă este încălzită împreună cu o bază. Astfel se poate obține de exemplu silicatul de calciu, încălzind un amestec de nisip și var în autoclav, la o temperatură de peste 200°:

$$SiO_2 + Ca(OH)_2 = CaSiO_3 + H_2O$$

Fiind foarte fixă (nu se volatilizează înainte de 1 600°), silicea deplasează la temperaturi înalte celelalte anhidride:

$$Na_2SO_4 + SiO_2 \rightleftharpoons Na_2SiO_3 + SO_3$$

$$K_2CO_3 + SiO_2 \rightleftharpoons K_2SiO_3 + CO_2$$

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3\ SiO_2 \rightleftharpoons 3\ CaSiO_3 + P_2O_5$$

Aceste reacţii, utilizate în industria sticlei, a fosforului etc., sînt reversibile la temperatura ordinară ; în mediul apos, sub acţiunea acizilor silicatul de sodiu, silicatul de calciu etc. precipită silicea hidratată, gelatinoasă.

b) Dintre metaloizi, numai carbonul şi borul reduc silicea. Reacţia de reducere a siliciei cu carbonul este un feomen de echilibru :

$$SiO_2 + 2\ C \rightleftharpoons Si + 2\ CO$$

Deşi căldura de oxidare a siliciului este mai mare decît aceea a carbonului[1], reducerea siliciei cu cărbune are totuşi loc la temperaturi ridicate, deoarece oxidul de carbon format fiind volatil, echilibrul stabilit la o temperatură se deplasează de la stînga la dreapta[2]. Pe de altă parte, reacţia de reducere a siliciei cu cărbune fiind endotermă, ea va fi cu atît mai completă, cu cît temperatura cuptorului va fi mai mare ; la temperaturi foarte ridicate, peste 1 800°, siliciul redus se poate combina cu excesul de carbon, pentru a da carbura de siliciu CSi (carborundum), aşa cum am văzut la prepararea siliciului.

De asemenea, reducînd silicea cu metale, a căror căldură de oxidare este mai mare decît a siliciului, cum ar fi calciul, magneziul, litiul, aluminiul, siliciul format se uneşte cu metalul liber, formînd combinaţii sau aliaje, ca :

$$SiO_2 + 2\ Mg = 2\ MgO + Si$$
$$Si + 2\ Mg = Mg_2Si$$

La temperaturi înalte şi fierul dă o siliciură, dacă reducerea se face cu ajutorul carbonului (reacţia este endotermă, de la stînga la dreapta) :

$$3\ SiO_2 + 4\ Fe + 6\ C \rightleftharpoons 6\ CO + Fe_4Si_3$$

c) Dintre acizi, numai acidul fluorhidric atacă silicea, dînd fluorură de siliciu. Uşurinţa de atac a siliciei creşte de la formele cristaline (tridimit, cristobalit, cuarţ) la sticla de silice şi apoi la silicea hidratată, care este cea mai uşor atacată.

Proprietatea siliciei de a da fluorura de siliciu volatilă este utilizată pentru dozarea siliciei, prin măsurarea pierderii de greutate.

d) Silicea are proprietatea de a da compuşi de adiţie moleculară cu mulţi oxizi, cum ar fi oxizii de bor, aluminiu, molibden etc. Astfel, dacă adăugăm unui silicat alcalin acid molibdenic în soluţie, se formează o coloraţie galbenă caracteristică, datorită acidului silicomolibdenic de constituţia $SiO_2 . 2H_2O . 12MoO_3$. Această reacţie este utilizată pentru identificarea urmelor de siliciu.

ACIZII SILICIULUI. Se cunosc următorii acizi : acidul ortosilicic H_4SiO_4, acidul metasilicic H_2SiO_3 şi acizii polisilicici.

Acidul metasilicic şi acidul ortosilicic sînt acizi slabi — mai slabi decît acidul carbonic — iar sărurile lor alcaline hidrolizează cu apa, avînd în soluţie o reacţie alcalină.

---

[1] Vezi proprietăţile chimice ale bioxidului de carbon

[2] Siliciul este şi el volatil, dar de-abia peste 1 600°

Acizii orto- şi metasilicic se obţin prin tratarea ortosilicaţilor şi a metasilicaţilor cu acizi mai tari decît ei.

Ei mai pot fi obţinuţi în soluţie şi prin hidroliza altor compuşi ai siliciului, ca a hidrogenului siliciat, a tetraclorurii de siliciu etc., după cum am văzut.

Aceşti doi acizi liberi sînt acizi nestabili; ei se unesc între ei cu eliminare de apă, dînd naştere acizilor polisilicici. Din această cauză, acizii silicici au formula generală $xSiO_2 . yH_2O$. Astfel, acidul disilicic, din punct de vedere teoretic, ia naştere în felul următor:

$$2H_4SiO_4 = H_3O_3Si-O-SiO_3H_3 + H_2O$$

Acidul trisilicic se poate forma din unirea acidului disilicic cu o moleculă de acid ortosilicic, prin eliminarea unei molecule de apă:

$$H_3O_3Si-O-SiO_3H_3 + H_4SiO_4 = H_3O_3Si-O-SiO_2H_2-O-SiO_3H_3 + H_2O$$

şi aşa mai departe.

Fenomenul acesta de policondensare are loc în mod continuu, de la sine, cu formare de macromolecule de acizi silicici.

O dată cu creşterea numărului atomilor de siliciu din acizii polisilicici scade solubilitatea acestora în apă. Acizii silicici cu un număr mic de atomi de siliciu sînt solubili în apă, cei cu greutatea moleculară mai mare dau cu apa soluţii coloidale, iar cei cu greutăţi moleculare foarte mare dau o masă gelatinoasă, insolubilă în apă.

Acidul ortosilicic se mai poate obţine şi prin tratarea tetraclorurii de siliciu cu apă:

$$SiCl_4 + 4\ H_2O = 4\ HCl + H_4SiO_4$$

Polisilicaţii alcalini cu greutăţi moleculare mici sînt solubili în apă, iar cei care au maximum patru atomi de siliciu în moleculă constituie aşa-numita sticlă solubilă (Wasserglass), utilizată la conservarea ouălor în concentraţie de 4—10 % sau la impregnarea decorurilor de teatru, spre a le feri de incendiu.

Întrebuinţările industriale ale silicei, ale acizilor silicici şi ale silicaţilor sînt foarte numeroase. Cuarţul se utilizează la confecţionarea vaselor de laborator, rezistente la variaţii mari de temperatură şi la agenţii chimici, sau în medicină, pentru confecţionarea de sticle prin care pot pătrunde razele ultraviolete.

Kieselguhrul ca şi unii silicaţi sînt întrebuinţaţi ca adsorbanţi; kieselguhrul mai este folosit şi la fabricarea dinamitei.

Silicaţii solubili sînt folosiţi la lipit sticla, la fabricarea săpunului, a hîrtiei, în ceramică, în industria sticlei, cimentului, permutiţilor, ultramarinului etc.

O serie de baze sau de carbonaţi alcalini sau alcalino—pămîntoşi dau sticlă dacă sînt topiţi cu silice.

Prin adăugare de baze diferite, se obţin sticle cu anumite proprietăţi fizice. Astfel, adăugînd carbonat de potasiu se obţine sticla

de oglinzi şi sticla numită cristal; adăugînd oxizi sau carbonat de plumb se măreşte indicele de refracţie al sticlei şi căpătăm o sticlă foarte rezistentă la variaţiile de temperatură şi greu atacată de reactivii chimici numită sticla de Jena, a cărei compoziţie este următoarea : 64 % SiO_2 15 % B_2O_3, 12 % BaO, 4 % Al_2O_3, 3,5 % As_2O_5.

STUDIUL GENERAL AL SILICAŢILOR

Prin silicaţi se înţeleg asociaţiile de tip salin ale silicei cu bazele. Cînd asociaţia se face cu o singură bază, silicaţii poartă numele de silicaţi simpli; aceştia se pot grupa în trei tipuri.

1. Metasilicaţii, corespunzînd acidului silicic de constituţia $SiO_2.H_2O$. Exemple : metasilicatul de calciu sau wolastonita $SiO_2.CaO$, metasilicatul de magneziu $SiO_2.MgO$ etc.

2. Ortosilicaţii, corespunzînd acidului silicic de constituţia $SiO_2.2H_2O$. Exemple : ortosilicatul de calciu $SiO_2 . 2CaO$, care se găseşte în ciment.

3. Silicaţii derivaţi de la acidul silicic, de constituţia $SiO_2. 3H_2O$. Exemple : silimanita $SiO_2.Al_2O_3$.

Cînd însă un silicat cuprinde cel puţin două baze diferite, el este un silicat complex; în acest caz, numărul moleculelor de silice şi de baze care se asociază poate fi oarecare (de exemplu, feldspaţii, micele etc., a căror constituţie precisă încă nu este perfect lămurită).

1. Silicaţii care formează masa principală a rocilor eruptive :

a) *Grupa feldspaţilor* (silicaţi dubli de aluminiu şi unul sau două din metalele Na, K sau Ca) :

ortoza — $K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$ sau $3SiO_2 . AlO_2K$
albita — $Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$ sau $3SiO_2.AlO_2Na$
anortita — $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ sau $(SiO_2.AlO_2)_2Ca$

b) *Grupa feldspatoizilor* (asemănători feldspaţilor, dar diferiţi ca forme cristaline) :

leucita — $K_2O.Al_2O_3.4SiO_2$
nefelina — $Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2$

c) *Grupa micelor* (silicaţi hidrataţi de aluminiu şi alte metale) :

moscovita (albă) — $K_2O.2Al_2O_3.6SiO_2.2H_2O$
biotita (neagră) — $K_2O.2MgO.4FeO.Al_2O_3.6SiO_2 . 2H_2O$

d) *Grupa amfibolilor* (metasilicaţi calco-magnezieni mai ales, conţinînd puţin aluminiu);

termolitul — $CaO . 2MgO . FeO . 4SiO_2$

e) *Grupa piroxenilor* (metasilicaţi calco-magnezieni mai ales, cu sau fără aluminiu şi fier) :

dialogitul — $CaO.MgO.2SiO_2$
augitul — $(CaO.MgO.2SiO_2)(MgO.Al_2O_3.SiO_2)$

f) *Grupa peridoţilor* (ortosilicaţi) :

olivina — $MgO. FeO. SiO_2$

Scanned with OKEN Scanner

2. Silicați care se găsesc în cantități reduse în rocile eruptive :

a) *Grupa granaților* (silicați dubli având formula generală $3\,SiO_2 . 3\,RO . R_2O_3$, în care R bivalent poate fi Ca, Mg, Fe, Mn, iar R trivalent, Al, Fe_3 , Cr, Mn) :

grosuarul — $3\,CaO . Al_2O_3 . 3SiO_2$

b) *Grupa epidotului* :

epidotul — $H_2O.4CaO.Fe_2O_3.2Al_2O_3.6SiO_2$

c) *Grupa sfenului* : $CaO. TiO_2. SiO_2$

d) *Grupa zeoliților* (silicați hidrați de aluminiu și baze alcaline și alcalino-pământoase, nu însă și de magneziu) :

anacimul — $2H_2O.Na_2O. Al_2O_3.4SiO_2$

chabazitul — $6H_2O.Al_2O_3.CaO.4SiO_2$

3. Silicați formați în rocile sedimentare :

caolinul — $2H_2O . Al_2O_3 . 2SiO_2$ (sau caolinitul)

4. Silicați ai rocilor metamorfice :

silimanitul — $SiO_2 . Al_2O_3$

serpentina — $H_2O . 3MgO . 2SiO_2$ (ortosilicatul hidratat de magneziu)

talcul — $H_2O . 3MgO . 3SiO_2$ (metasilicatul hidratat de magneziu)

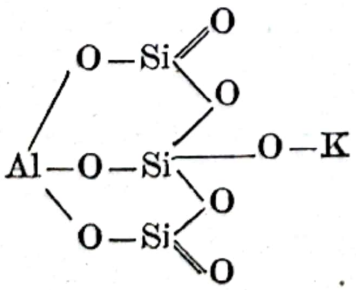
azbestul — $CaO.3MgO . 4SiO_2$

CONSTITUȚIA CHIMICĂ A SILICAȚILOR

Silicații complecși pot fi formulați în mai multe feluri. Astfel pentru ortoză — care în calitate de feldspat reprezintă un silicat complex, tipic și de mare importanță — s-au dat următoarele formule :

$K_2O . Al_2O_3 . 6SiO_2$ I

$3\,SiO_2 . AlO_2K$ III



II

$K(SiO_4Al) . 2\,SiO_2$ IV

Formula semibrută I exprimă raportul de combinare a bazelor cu silicea.

Formula II exprimă caracterul salin de silicat dublu de aluminiu şi de potasiu.

Formula III reprezintă caracterul de combinaţie complexă de adiţie între aluminat şi silice.

Formula IV exprimă caracterul de combinaţie complexă de adiţie între sarea alcalină a acidului alumino-silicic şi silice.

Astăzi se acordă diferiţilor silicaţi următoarea formulă generală :

$$n\,MO.\ n'\,R_2O_3.\ n''\,SiO_2$$

în care :

MO reprezintă Na_2O, K_2O, CaO sau MgO şi care în unii silicaţi pot lipsi complet ;

R_2O_3 reprezintă Al_2O_3 sau Fe_2O_3 şi care în unii silicaţi pot lipsi complet ;

n' şi n'' reprezintă valori de la 1 pînă la 6.

MODUL DE DESTRUCŢIE AL SILICAŢILOR ŞI AL ROCILOR

Prin destrucţia rocilor se formează solul arabil. Destrucţia rocilor este produsă de trei factori şi anume : factorii fizici, chimici şi biologici.

1. FACTORII FIZICI DE DESTRUCŢIE A ROCILOR

a) *Acţiunea îngheţului şi dezgheţului.* În roca saturată cu apă, mai ales în crăpături, apa îngheţată, din cauza scăderii de temperatură, îşi măreşte volumul cu aproximativ 10 % şi exercită asupra pereţilor rocii o presiune mare, al cărei efect este fărîmiţarea acesteia în particule mai mici.

b) *Acţiunea gheţarilor.* Prin deplasare progresivă, gheţarii rod pereţii stîncoşi ai albiei, îi sapă şi îi dislocă, desprinzînd fragmente de rocă, care la rîndul lor sînt tîrîte, măcinînd şi ele pereţii stîncoşi şi fundul albiei.

c) *Acţiunea torenţilor.* Ca şi gheţarii, torenţii sapă în masa rocii, deplasînd fragmente sau blocuri de mărime diferită, care prin rostogolire sînt fărîmiţate cu atît mai mult şi cu atît mai repede, cu cît torentul este mai mare şi panta mai înclinată ; pentru o pantă de aceeaşi înclinaţie, particulele mai fine sînt duse mai departe.

d) *Variaţiile bruşte ale temperaturii.* Din cauza schimbărilor bruşte de temperatură, rocile se încălzesc şi se răcesc uneori repede, astfel că au loc alungiri şi contracţii, care fiind diferite, pentru diferiţii constituienţi minerali, au drept efect pleznirea, crăparea rocii şi apoi acţiunea apei şi a aerului atmosferic.

e) *Acţiunea destructivă a vegetaţiei.* O sămînţă dusă de vînt pe o rocă, dacă găseşte condiţii prielnice de umiditate şi temperatură, începe să încolţească. După încolţire, tînăra plantă îşi înfige rădăcinile în crăpă-

turile rocii, pe care ulterior o atacă (pe cale chimică), pentru a extrage elementele necesare dezvoltării sale. În aceste condiții, crăpăturile rocii se măresc, iar acțiunea dizolvantă a apei — care este o acțiune de suprafață — devine mai puternică.

Factorii fizici de mai sus nu duc în realitate la alterarea chimică a rocilor și deci la formarea solului arabil. Sub acțiunea diferiților factori fizici, rocile sînt dezagregate, adică aduse într-o stare de diviziune, de fărîmițare sau de pulverizare mai mult sau mai puțin înaintată, adică în condiții proprii pentru ca fenomenele chimice care duc la alterarea rocilor să se petreacă mai ușor și mult mai repede. Dezagregarea rocilor, datorită acțiunii diferiților factori fizici, reprezintă prin urmare prima etapă în procesul de destrucție a rocilor și în cel de formare a solului arabil.

2. FACTORII CHIMICI DE DESTRUCȚIE A ROCILOR

Produsele de dezagregare a rocilor suferă, sub acțiunea anumitor agenți, o serie de transformări chimice și dau naștere unor substanțe, în parte noi, capabile la rîndul lor de alte transformări. În aceste condiții ia naștere solul arabil.

Agenții sau factorii chimici care provoacă destrucția rocilor sînt: apa, apa încărcată cu bioxid de carbon și oxigen, apa ce conține în soluție mai ales electroliți salini sau materii organice.

Acțiunea apei pure asupra rocilor. Aceasta se manifestă asupra rocilor atît din punct de vedere fizic, cît și din punct de vedere chimic. În sensul fizic, acțiunea dizolvantă a apei pure este mică pentru cele mai multe roci. În contact cu roca sau cu o anumită specie minerală, apa — care se găsește în cantități considerabile în natură — exercită însă o acțiune dizolvantă cu atît mai puternică, cu cît suprafața și timpul de contact sînt mai mari. Fenomenele acestea de dizolvare, care iau proporții considerabile în timp, sînt posibile în natură, datorită faptului că nu există substanță absolut insolubilă. Toate substanțele au o solubilitate mai mult sau mai puțin pronunțată în apă; astfel, în apa curată și rece (la circa 20°), mineralele mai jos notate au solubilitățile următoare:

clorura de sodiu	36,000000 %
gipsul ($SO_4Ca \cdot 2\,H_2O$)	0,250000 %
carbonatul de calciu cristalizat	0,001250 %
fosfatul tricalcic fin divizat	0,000102 %

În natură, acțiunea dizolvantă a apei este și mai mare, datorită faptului că ea conține dizolvate și alte substanțe, cum ar fi acidul carbonic și alți electroliți.

Concomitent cu acțiunea ei de dizolvare, apa provoacă cu timpul și o acțiune chimică, a cărei primă fază constă într-un proces de hidratare; astfel:

1. Anhidridul (sulfatul de calciu ortorombic) este convertit în gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$ clinorombic).
2. Oligistul (Fe_2O_3) este convertit în limonit ($Fe_2O_3 \cdot n\,H_2O$).

Scanned with OKEN Scanner

3. Felspaţii sînt convertiţi în silicaţi hidrataţi şi acest lucru se mai întîmplă şi cu alţi silicaţi şi roci. Prin această acţiune de hidratare al anumitor silicaţi se obţin zeoliţii.

Acţiunea chimică a apei asupra rocilor şi mineralelor nu se limitează la prima fază de hidratare; ea merge mai departe, provocînd fenomene de hidroliză, al căror rol este foarte important în fenomenele chimice ce duc la formarea solului arabil, pe seama silicaţilor.

Acţiunea hidrolitică a apei este o urmare a faptului că ea poate forma ioni de hidrogen şi de oxidril, comportîndu-se astfel ca un electrolit amfoter; din această cauză, apa poate provoca fenomene de dublă descompunere, care în cazul unor feldspaţi — ortoza, de exemplu — poate fi reprezentantă în felul următor:

$$6\ SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot K_2O + 2H_2O = 6\ SiO_2Al_2O_3 \cdot H_2O + 2\ KOH \text{ sau}$$

$$3(SiO_2 \cdot AlO_2)^- K^+ + (H^+ + HO^-) = 3(SiO_2 \cdot AlO_2)^- H^+ + (K^+ + HO^-)$$

Aceste fenomene de descompunere hidrolitică sînt posibile, după W i e g n e r, datorită faptului că ionul de hidrogen posedă o deosebită putere de reacţie; această deosebită putere de a reacţiona a ionului de hidrogen este datorită volumului său atomic excepţional de mic, mobilităţii sale extraordinare şi cîmpului său de atracţie foarte mare.

Dar natura intimă a fenomenelor de descompunere ce le poate provoca apa asupra silicaţilor este în realitate ceva mai complicată. Într-adevăr, alterarea silicaţilor, al căror mecanism a fost conceput ca un proces de solubilizare prealabilă a acestora în apă, urmat apoi de un fenomen de hidroliză propriu-zisă, trebuie în realitate considerat nu ca un fenomen de hidroliză, ce are loc exclusiv în faza lichidă, adică între substanţe care se găsesc dizolvate, ci ca un fenomen de hidroliză, ce se petrece între două faze diferite şi anume între masa cristalină a silicatului şi apă. În aceste condiţii, ionul alcalin din reţeaua cristalină a silicatului complex suferă mai întîi un proces de hidratare; datorită acestui fapt, acest ion (de potasiu, de sodiu, de calciu sau de magneziu) îşi slăbeşte legătura de susţinere din reţeaua cristalină şi poate fi astfel substituit cu ionii de hidrogen ai apei disociate. Ulterior, ionii de hidrogen ai silicatului dezalcalinizat (desalificat) au proprietatea de a se hidrata puternic, din care cauză edificiul alumino sau ferosilicic rezultat îşi micşorează stabilitatea, se descompune, eliminînd o parte din silice şi dînd naştere unui acid alumino- sau fero-silicic,de stabilitate mai mare, în care raportul între numărul moleculelor de sesquioxid şi de silice este de 1 : 2.

Acizii alumino- şi fero-silicic, printr-o hidratare mai înaintată, se descompun la rîndul lor în silice şi un amestec de sesquioxizi (de aluminiu şi de fier), care, după împrejurări, sau se menţin separate şi pot fi transportate prin spălare (pot fi levigate[1]), sau se unesc după anumite

[1] Cînd spălarea (levigarea) produselor de destrucţie totală a silicaţilor duce la îndepărtarea bazelor alcaline, a bazelor alcalino-teroase şi a silicei, rezultă acumulări de sesquioxid de aluminiu şi de fier, care în regiunile tropicale şi subtropicale se deshidratează în parte din cauza temperaturii ridicate formînd sesquioxizi mai săraci în apă, ce poartă numele de laterite (terra rosa).

proporții, formînd complecși alumino sau fero-silicici, ce poartă numele de *argile.*

Acest proces de hidratare și de degradare hidrolitică a silicaților primari și a produselor lor de descompunere succesivă — care în cazul unui felsdpat pur duce la caolin, iar în cazul diferitelor amestecuri de silicați duce la argile — poartă numele de *caolinizare* sau *argilizare.*

În cazul ortozei, fenomenul de caolinizare îl putem reprezenta astfel :

Molecula cristalină — $3\ SiO_2 \cdot AlO_2^- \cdot K^+$

(hidratare) ↓

Silicat hidratat — $3SiO_2 \cdot AlO_2^- \cdot K^+ \cdot H_2O$

(hidroliză) ↓

Silicat dezalcalinizat — $3\ SiO_2 \cdot AlO_2^- \cdot H^+ + (K^+ + OH^-)$

(hidratare puternică) ↓

Silicat dezalcalinizat și hidratat — $3SiO_2 \cdot AlO_2^- \cdot H^+ 3H_2O$

(hidroliză) ↓

Acid alumino-silicic — $SiO_2 \cdot AlO_2^- \cdot H^+ \cdot H_2O + 2\ (SiO_2 \cdot H_2O)$

↓

Amestec de silice și de alumină — $SiO_2 \cdot H_2O + AlO_2H$

$2\ (SiO_2 \cdot H_2O) + (Al_2O_3)$

(unirea silicei cu sesquioxidul) ↓

Caolin — $2\ SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2\ H_2O$

Pentru cazul cînd reprezentăm ortoza cu formula $K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$, succesiunea reacțiilor în fenomenul de caolinizare o putem reprezenta în felul următor :

Molecula cristalină — $6\ SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot K_2O$

(hidratare) ↓

Silicat hidratat — $6\ SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot K_2O \cdot 2\ H_2O$

(hidroliză cu dezalcalinizare) ↓

Silicat dezalcalinizat — $6\ SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O + 2\ (K^+ + HO^-)$

(hidratare puternică) ↓

Silicat dezalcalinizat și hidratat — $6\ SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O \cdot 5\ H_2O$

(hidroliză) ↓

Acid alumino-silicic — $2\ SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O + 4\ (SiO_2 \cdot H_2O) \cdot H_2O$

↓

Amestec de alumină și silice — $Al_2O_3 + 2\ (SiO_2 \cdot H_2O)$

↓

Caolin (argilă pură) — $2\ SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2\ H_2O$

Reprezentînd în acest fel succesiunea fenomenelor de destrucție a unui silicat complex, avem o imagine cum se ajunge la formarea argilelor.

Scanned with OKEN Scanner

Această formare a argilelor este prin urmare datorită unor fenomene de hidratare şi de hidroliză, care au drept rezultat destrucţia metodică a silicaţilor primari pînă la separarea lor completă în componenţii lor coloidali—silicea şi sesquioxizii — care ulterior se pot uni în anumite proporţii pentru a da naştere argilelor.

Procesul acesta de formare a argilelor se petrece cu atît mai uşor, cu cît silicaţii iniţiali ai rocilor se găsesc într-o stare de dezagregare, sau de diviziune mai înaintată, cu cît concentraţia în ioni de hidrogen a apei (care acţionează asupra silicaţilor) este mai mare şi cu cît temperatura la care are loc această acţiune este mai ridicată.

Fazele principale ale alterării silicaţilor în procesul de solificare sînt deci următoarele.

a) *Faza de dezalcalinizare*, care constă în eliminarea elementelor mono- şi bivalente (sodiu, potasiu, calciu, magneziu) ce sînt înlocuite cu ioni de hidrogen.

b) *Faza de descompunere parţială a silicatului complex dezalcalinizat*, cu eliminarea parţială a silicei şi formare de compuşi alumino şi fero-silicici.

c) *Faza de descompunere totală* a compuşilor alumino- şi fero-silicici.

d) *Faza de formare a argilelor*. Cînd prin distrugerea totală a mineralelor silicioase, se formează silice şi sesquioxizi de aluminiu şi de fier. Aceste substanţe se pot uni între ele şi în anumite condiţii (dacă soluţia care circulă în sol nu este prea acidă) se formează un complex coloidal, alcătuit din compuşi alumino- şi fero-silicici hidrataţi, care poartă numele de *argilă*, materie a cărei formaţie reprezintă procesul fundamental al salificării. Faţă de silicaţii iniţiali ai rocilor cristaline (de silicaţii primari), argila este ca formaţie un silicat secundar.

Dacă însă silicea şi sesquioxizii de aluminiu şi fier, rezultaţi în procesul de destrucţie completă a mineralelor silicioase, se găsesc într-un mediu destul de puternic acid, formarea argilei este împiedicată, silicea şi sesquioxizii rămînînd în aceste condiţii separaţi şi dispersaţi, formînd adevăraţi „ioni coloidali".

Dar chiar argila formată în condiţiile de mai sus îşi pierde stabilitatea sa şi poate fi descompusă în silice şi sesquioxizi, dacă apa care circulă în sol se găseşte în cantitate mare şi dacă mai ales are un caracter pronunţat acid (cum este cazul solurilor bogate în materii humice acide).

Acţiunea apei încărcate cu bioxid de carbon asupra rocilor şi silicaţilor. Apa — cînd se găseşte încărcată cu bioxid de carbon, astfel cum se întîmplă în mod normal cu aceea care circulă în natură şi care se găseşte în solul arabil — are o putere dizolvantă de destrucţie şi mai mare asupra rocilor şi silicaţilor.

Cauza acestei exaltări a puterii dizolvante şi a acţiunii chimice a apei încărcate cu acid carbonic este datorită, în primul rînd, creşterii concentraţiei ionilor de hidrogen, faţă de aceea a apei pure. Într-adevăr, prin dizolvarea în apă, bioxidul de carbon reacţionează cu aceasta, dînd naştere în mică proporţie (1 %) acidului carbonic, conform ecuaţiei:

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$$

Acidul carbonic astfel format se disociază electrolitic, dînd ioni de hidrogen, care măresc astfel capacitatea de dizolvare a apei:

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons CO_3H^- + H^+$$

Această capacitate de dizolvare chimică a apei este deci datorită aciditătii actuale (concentrației în ioni de hidrogen) care se formează și care poate fi măsurată prin pH-ul său; pentru apa care circulă în solul arabil, lipsită de materii organice acide, această aciditate actuală, datorită acidului carbonic dizolvat, poate duce la o valoare a pH-ului de 5,8.

Date experimentale dovedesc în mod neîndoilenic creșterea puterii de dizolvare a apei încărcate cu bioxid de carbon. Astfel după cum am văzut, carbonatul de calciu se dizolvă în apă curată, la temperatura ordinară, în proporție de 0,00125 %; în apa încărcată cu bioxid de carbon, solubilitatea aceluiași carbonat de calciu este mărită de aproximativ 100 de ori, adică este de 0,125 %.

Sub acțiunea apei încărcate cu bioxid de carbon, carbonații de calciu, de magneziu și de fier, care iau naștere în procesul de dezalcalinizare, de desalificare a silicaților complecși[1], sînt solubilizați prin convertirea în bicarbonați, conform reacțiilor:

$$CaCO_3 + H_2CO_3 = Ca(HCO_3)_2$$
$$MgCO_3 + H_2CO_3 = Mg(HCO_3)_2$$
$$FeCO_3 + H_2CO_3 = Fe(HCO_3)_2$$

În anumite condiții, bicarbonații de calciu și de magneziu sînt precipitați sub formă de carbonați; bicarbonatul feros este precipitat sub formă de hidroxid feric, care se formează prin acțiunea oxigenului (dizolvat și el în apele care circulă în scoarță și în solul arabil) asupra bicarbonatului feros, ce este astfel convertit în bicarbonat feric, foarte puțin stabil.

Reprezentăm aceste fenomene de precipitare a bicarbonaților în felul următor:

$$Ca(HCO_3)_2 \longrightarrow H_2O + CO_2 + CaCO_3$$
$$Mg(HCO_3)_2 \longrightarrow H_2O + CO_2 + MgCO_3 \downarrow$$
$$2\ Fe(HCO_3)_2 + H_2O + O' \longrightarrow 4\ CO_2 + 2\ Fe(OH)_3$$

Acest din urmă fenomen de convertire a bicarbonatului feros în hidroxid feric insolubil are loc imediat ce bicarbonatul feros s-a format, din care cauză fierul rezultat din descompunerea rocii (sau a solului) nu poate fi transportat la distanță sau dus în subsol — așa cum se poate întîmpla cu calciul sau magneziul și în general cu elementele alcaline — decît în cazul cînd apa are o reacție destul de acidă.

[1] Astfel, în cazul acțiunii apei încărcate cu CO_2 asupra ortozei sau anortitului, după ce procesul de hidratare a silicatului a avut loc, se petrece procesul de dezalcalinizare:

$$a)\ 6SiO_3 \cdot Al_2O_3 \cdot K_2O + CO_2 + H_2O \longrightarrow 6SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O + K_2CO_3$$
$$b)\ 2SiO_3 \cdot Al_2O_3 \cdot CaO + CO_2 + H_2O \longrightarrow 2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O + CaCO_3$$

Scanned with OKEN Scanner

În procesele de descompunere a silicaţilor, bioxidul de carbon dizolvat în apă are prin urmare drept rezultat fixarea bazelor mono- şi bivalente (a bazelor alcaline sau alcalino-pămîntoase), sub formă de bicarbonaţi şi de carbonaţi.

Rezultatele procesului de caolinizare a silicaţilor sînt următoarele.

1. Silicea rezultată poate fi antrenată şi dusă la distanţă, sau poate rămîne pe loc, lîngă roca alterată, formînd filoane.

2. Granulele de cuarţ cristalizat, preexistente în rocile acide, rămîn practic nealterate.

3. Carbonaţii formaţi sînt antrenaţi şi duşi la distanţă, dacă apele de infiltraţie se găsesc în cantităţi destul de mari. Carbonatul de calciu şi cel de magneziu, solubilizaţi sub formă de bicarbonaţi, nu se depun decît cînd sînt din nou convertiţi în carbonaţi. Carbonatul feros format se oxidează şi fiind puţin solubil se descompune, pierde bioxidul de carbon şi precipită oxidul de fier hidratat. Carbonaţii alcalini sînt uşor solubili şi pot fi uşor antrenaţi; dar carbonatul de potasiu, deşi solubil, este fixat datorită proprietăţilor ce le posedă argila coloidală formată sau existentă, precum şi materia organică (în cazul solului), de a reţine în mod deosebit această bază.

4. Particulele fine de argilă formate pot fi antrenate, dacă apele de infiltraţie sînt în cantitate suficientă.

Mecanismul formării argilelor pe seama silicaţilor nu este definitiv stabilit. În ceea ce priveşte natura şi modul de formare a argilelor sînt mai multe concepţii ,dintre care le schiţăm pe cele de mai jos.

a) *Concepţia chimică asupra naturii şi formării argilelor.* Această concepţie este reprezentată de şcoala lui Ganssen. După această concepţie, argila reprezintă un individ chimic bine definit, rezultat în urma unor fenomene chimice de asemenea bine definite.

Fenomenele chimice care au loc în cazul formării argilei sînt, după şcoala lui Ganssen, următoarele.

Silicaţii, prin alterare, se desfac în componenţii lor, care trec în stare de soluţie; silicea, hidroxidul de aluminiu şi bazele rezultate se reunesc apoi prin combinare, în anumite proporţii bine definite, dînd naştere la compuşi coloidali a unuia sau a mai multor acizi alumino-silicici, cu baze alcaline sau alcalino-pămîntoase. Raportul de combinare a silicei, aluminei şi bazelor în argilă este următorul:

$$3\ SiO_2.Al_2O_3.RO$$

Pentru cazul silicaţilor, care prin alterare dau naştere unei cantităţi mai mari de silice decît aceea definită de raportul de mai sus, excesul silicei rămîne în soluţie, cînd aceasta este destul de alcalină sau se precipită, sub formă de gel, alături de argila formată, cînd alcalinitatea soluţiei a dispărut, aşa cum se întîmplă în mod obişnuit.

Rezultă deci o varietate mare de argile, după cantitatea de silice precipitată şi înglobată ca impuritate.

b) *Concepţia naturii coloidale de constituţie variată a argilelor.* Această concepţie a fost formulată de Wiegner, Pallman şi Stebutt.

După această concepție, silicații se descompun prin acțiunea ionilor de hidrogen ai apei, formînd grupe de oxizi, care se hidratează puternic; din cauza caracterului electrochimic antagonist al particulelor coloidale (ultramicronilor) de hidroxizi de aluminiu și de silice hidratată se ajunge și la precipitarea sub formă de gel a complexului acidoid:

$$(m.\ SiO_2)\quad (r.\ Al(OH)_3)\quad (n.\ H_2O)$$

Acest complex acidoid, care formează sîmburele de aderență (sîmburele adsorbtiv) al oricărei argile, adsoarbe elementele bazice (cationii), formînd astfel compuși coloidali de adsorbție, numiți de Stebutt compuși zeolitici.

c) *Concepția lui Mattson.* După Mattson, argila din sol ia naștere prin reunirea și precipitarea silicei hidratate și a hidroxizilor de aluminiu și de fier în anumite raporturi, definite în unele cazuri de conținutul în ioni de potasiu, de calciu sau de magneziu, iar în alte cazuri, de concentrația în ioni de hidrogen a soluției în care are loc formarea.

Formarea argilei după Mattson are loc în felul următor: silicea hidratată și sesquioxizii de aluminiu și fier, rezultați prin destrucția silicaților cristalini primari, nu se pot menține în stare de libertate în soluție, ca hidrosoli, din cauza sarcinilor electrice contrare; ele precipită prin atracție reciprocă, neutralizîndu-se astfel sarcinile electrice, dînd naștere la geluri de argilă. Proporția după care s-au asociat cantitățile de silice și sesquioxizi variază cu concentrația în ioni de hidrogen a soluției din care s-au precipitat pentru solurile sărace în baze și cu concentrația în cationi alcalini și alcalino-pămîntoși pentru solurile bogate în baze (pentru solurile puțin spălate).

Faptul acesta că proporția diferită după care se precipită silicea și sesquioxizii este determinată de concentrația în ioni de hidrogen a soluției în care are loc precipitarea, Mattson o explică prin caracterul amfoter al hidroxizilor de aluminiu și de fier, care se comportă cînd ca baze slabe cînd ca acizi slabi, după cum reacția soluției este mai acidă sau tinde către cea alcalină. Într-adevăr, în soluție acidă, molecula de hidroxid de aluminiu sau de fier se disociază bazic, punînd în libertate ioni de oxidril și anume cu atît mai mulți, cu cît concentrația în ioni de hidrogen a soluției este mai mare, astfel:

$$Al(OH)_3 + H^+ \longrightarrow Al(OH)_2^+ + (HO^- + H^+)$$

$$Al(OH)_3 + 2\,H^+ \longrightarrow Al(OH)^{++} + 2\,(HO^- + H^+)$$

$$Al(OH)_3 + 3\,H^+ \longrightarrow Al^{+++} + 3\,(HO^- + H^+)$$

În soluție acidă, hidroxidul de aluminiu și cel de fier se comportă deci ca o bază slabă, formînd ioni de oxidril și cationi metalici, sau radicali electropozitivi.

În soluție alcalină, molecula de hidroxid de aluminiu și cea de fier se disociază acid, punînd în libertate ioni de hidrogen și anume cu atît

mai mulţi, cu cît concentraţia în ioni de oxidril a soluţiei este mai mare, astfel :

$$Al(OH)_3 + HO^- \longrightarrow AlO(OH)_2^- + (H^+ + HO^-)$$
$$Al(OH)_3 + 2\,HO^- \longrightarrow AlO_2OH^{--} + 2\,(H^+ + HO^-)$$
$$Al(OH_3 + 3\,HO^- \longrightarrow AlO_3^{---} + 3\,(H^+ + HO^-)$$

În soluţie alcalină, hidroxidul de aluminiu şi cel de fier se comportă deci ca un acid slab, formînd în soluţie ioni de hidrogen şi radicali acizi electronegativi (anioni), cu atît mai mulţi sau cu atît mai electronegativi, cu cît alcalinitatea soluţiei este mai mare, adică cu cît concentraţia în ioni de hidrogen a soluţiei este mai mică.

Cum se poate uşor înţelege, există însă pentru aceşti electroliţi amfoteri o anumită concentraţie în ioni de hidrogen a soluţiei, pentru care disocierea lor nu are loc în nici un sens adică ei sînt electric neutri (izoelectrici). Pentru hidroxidul de aluminiu acest punct izoelectric este la un pH = 8,1, iar pentru hidroxidul de fier la un pH = 7,1. Acest lucru înseamnă că pentru valori ale pH-ului mai mari de 8,1, în cazul hidroxidului de aluminiu, respectiv pentru valori ale pH-ului mai mici de 7,1, în cazul hidroxidului feric, aceşti hidroxizi se comportă ca baze cu atît mai puternice, cu cît concentraţia în ioni de hidrogen este mai mare. Din această cauză ei se pot uni cu cantităţi crescînde de silice hidratată, care este o substanţă cu caracter acid.

Acţiunea dizolvantă a apei asupra rocilor, în cazul cînd ea conţine în soluţie electroliţi salini sau chiar substanţe organice. Apa prezintă o acţiune dizolvantă şi mai puternică asupra rocilor în cazul cînd ea conţine în soluţie electroliţi salini sau chiar substanţe organice. Această acţiune mai pronunţată a apei încărcate cu electroliţi salini este datorită mai ales cationilor formaţi, care influenţează procesul de hidroliză, exercitînd în acelaşi timp acţiuni de precipitare şi de peptizare a coloizilor minerali. Fenomenele care se petrec în acest caz sînt caracterizate printr-un schimb cel puţin parţial, al bazelor care se găsesc în sărurile din soluţie cu acelea care se găsesc în specia minerală sau în rocă (şi deci şi în sol).

Dintre sărurile dizolvate în apă, cele amoniacale au o putere dizolvantă deosebit de mare ; astfel, o soluţie de sulfat de amoniu de o anumită concentraţie poate dizolva, prin digerare, la rece, timp de 90 de zile, 0,4% din pulberea unei roci bazaltice şi 0,8 % din aceeaşi pulbere dacă digerarea are loc prin fierbere timp de 9 ore.

Menţionăm cu această ocazie că acţiunea dizolvantă a apei este minimă, practic nulă, fie cînd aceasta este încărcată cu bioxid de carbon, fie cînd este încărcată cu electroliţi salini, dacă roca sau mineralul este compact şi mare, şi dimpotrivă dacă roca se găseşte în stare de diviziune.

Acţiunea dizolvantă a soluţiilor de electroliţi nu se manifestă numai în cazul rocilor silicioase ; astfel, cum a arătat N. A. Prianişnikov, soluţia sărurilor amoniacale (sau potasice) poate dizolva atît o pulbere de mică, cît şi pe aceea a unui fosfat tricalcic. Această acţiune dizolvantă

a soluțiilor de electroliți este de natură chimică și se exprimă în cazul fosfatului tricalcic (dacă electrolitul este sulfatul de potasiu), astfel:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3\,K_2SO_4 + 2\,H_2O \longrightarrow 3\,CaSO_4 + (2K_2HPO_4 + 2KOH)$$

Cum au arătat experiențele, chiar soluțiile diluate de clorură de sodiu reacționează cu feldspații și cu silicații zeolitici, sodiul putînd substitui în oarecare măsură în silicat potasiul, calciul și magneziul, care trec astfel în soluție. Această proprietate ne arată că clorura de sodiu, ce poate fi prezentă în anumite îngrășăminte, poate exercita o influență favorabilă, mobilizînd în solul arabil anumite elemente necesare nutriției plantei.

In solul arabil, apele dizolvă totdeauna și o mică cantitate de materie organică, numită humus; or, această materie organică acidă conferă apei proprietăți dizolvante cu atît mai energice, cu cît cantitatea de materie humică dizolvată a fost mai mare.

Aceste proprietăți dizolvante se manifestă mai ales în sensul solubilizării carbonaților, oxizilor ferici, fosfaților și chiar alumino- și ferosilicaților alcalini, din care deplasează alcaliile și chiar o parte a silicei, reamintind prin aceasta procesele de argilizare.

Din cauza caracterului său acid și a proprietăților sale de a se dizolva în apă (mai ales acizii fulvici), humusul — cînd se acumulează în cantități mari — exercită o acțiune de distrucție asupra silicaților din sol, mai ales cînd este vorba de soluri sărace în baze, adică de soluri în care aciditatea humusului nu poate fi anulată sau micșorată prin neutralizare (prin saturarea humusului acid).

Humusul imprimă astfel solurilor sărace în baze o aciditate care în unele cazuri poate atinge, pentru soluția solului, o valoare a pH-ului egală cu 4,0, adică o concentrație în ioni de hidrogen de 100 de ori mai mare decît aceea a apei curate. Humusul este deci o cauză a acidificării solurilor, pentru care motiv — cînd el se găsește în cantitate mare și în anumite condiții — procesele de destrucție a silicaților și prin urmare de evoluție a solului sînt accelerate și orientate în direcția eliminării bazelor și deci a sărăcirii solului.

Humusul manifestă acțiunea de distrugere a silicaților și de transport al produselor rezultate mai ales în regiunile umede și reci, unde humificarea materiei organice moarte duce la o mare cantitate de humus brut, bogat în acizi humici liberi (mai ales în acizi fulvici), ușor solubili sau dispersabili în apa care circulă în sol. În astfel de regiuni, procesul de alterare a silicaților primari, sub acțiunea acizilor humici, este foarte puternic, violent chiar, el ducînd la distrugerea totală a silicaților și la separarea lor în silice și hidroxizi de aluminiu și de fier; suspensiile coloidale electronegative și hidrofile ale acizilor humici formează apoi cu hidroxizii sesquioxilor, rezultați din destrucție, complecși humo-aluminoferuginoși, care rămîn mai departe în stare înaintată de dispersiune coloidală, putînd fi transportați la mari destanțe. În astfel de soluri din regiunile înalte și umede, numite podzoluri, formarea argilei este deci împiedicată în orizontul superior al solului.

Acizii humici sînt prin urmare o piedică în formarea argilei. Mai mult chiar — datorită deosebitei lor capacități de distrugere a silicaților —

acizii humici distrug chiar şi argila existentă, formată altădată, cînd prezenţa lor în sol nu era considerabilă ; produsele de destrucţie rezultate (silicea şi hidroxizii de aluminiu şi de fier), o dată mobilizate, sînt apoi transportate sub formă de suspensii coloidale, astfel cum am văzut în cazul proceselor de destrucţie a silicaţilor primari, în orizonturile mai adînci ale solului arabil. Dintre produsele de destrucţie ale argilei, primul care este mobilizat şi transportat mai uşor este hidroxidul de fier, iar silicea este transportată ultima.

În concluzie, apa încărcată cu acid carbonic, electroliţi şi materii humice, constituie un dizolvant lent, dar progresiv şi continuu, al rocilor din care este formată scoarţa pămîntului. Acestei acţiuni dizolvante trebuie să i se dea un înţeles chimic şi nu fizic, deoarece ea este însoţită totdeauna de efecte destructive. Intr-adevăr după cum au arătat experienţele lui Daubré, punînd în contact o rocă, cu apa, proporţia elementelor dizolvate este diferită de proporţia în care elementele se află în rocă sau în silicatul respectiv. Astfel, prin sfărîmare, timp de 120 de ore, a 3 kg ortoză cu 5 litri apă (într-un cilindru de fier), s-a găsit că au trecut în soluţie următoarele cantităţi :

2,50 g potasă, 0,03 g alumină, 0,02 g silice.

Tabelul 49

Proporţia elementelor în ortoză	Oxizi	Proporţia elementelor eliminate
16,86	K_2O	2,52
18,28	Al_2O_3	0,03
64,86	SiO_2	0,02

Să comparăm în tabelul 49 compoziţia centezimală a ortozei cu proporţiile elementelor eliminate în apă. Rezultă în mod neîndoielnic că acţiunea apei asupra feldspaţilor nu se traduce printr-un fenomen de dizolvare propriu-zisă, căci în acest caz proporţia elementelor eliminate în apă (dizolvate) ar fi trebuit să fie aceeaşi cu proporţia elementelor în ortoză.

Apa dizolvă prin urmare elementele componente ale unei specii minerale în proporţii diferite de acelea în care se găsesc asociate aceste componente.

În stadiul actual al cunoştinţelor noastre trebuie deci să admitem că apa exercită o acţiune de descompunere asupra rocilor şi mineralelor, acţiune a cărei primă fază se datoreşte unui fenomen de hidratare, urmat apoi de un fenomen de descompunere hidrolitică, cu separarea unor componenţi care se pot dizolva în mod diferit decît în apa pură.

3 FACTORII BIOLOGICI DE DESTRUCŢIE A ROCILOR

Alături de factorii fizici şi chimici, care contribuie la destrucţia rocilor, fiinţele vii sînt a treia cauză de distrugere şi de transformare a rocilor şi în consecinţă de formare a solului arabil. Astfel, rădăcinile plantelor respiră, ele elimină bioxid de carbon şi secretă acizi organici ; din această cauză, mineralele ce vin în contact direct cu rădăcinile sînt atacate. Rezultatul acestei acţiuni este o adsorbţie a potasei şi formarea unui depozit argilos.

Plantele inferioare, care conţin clorofilă, cum sînt algele, muşchii, lichenii şi care populează mai ales părţile umbrite şi umede ale stîncilor,

Scanned with OKEN Scanner

provoacă şi ele eroziunea şi destrucţia rocilor. Într-adevăr, ele fixează carbonul din atmosferă; azotul îl iau din amoniacul atmosferic sau unele îl iau chiar sub formă de azot elementar; partea minerală necesară nutriţiei este însă luată din roca pe care aceste plante se găsesc aşezate. După moartea acestor plante inferioare se formează o pătură vegetală, care în amestec cu sfărîmăturile rocilor formează terenul prielnic pentru fixarea şi dezvoltarea plantelor superioare.

Tot astfel şi microorganismele lipsite de clorofilă sînt capabile să solubilizeze masa minerală a rocilor. Aceste microorganisme iau carbonul şi azotul necesar nutriţiei din pulberile organice ale atmosferei, iar elementele minerale, de pe roca pe care se găsesc depuse, provocînd în unele cazuri alterarea rocilor celor mai rezistente, schimbînd astfel rocile calcaroase şi chiar cele granitice în „roci putrede".

GERMANIUL Ge

Este un element extrem de rar, care se găseşte în natură sub formă de combinaţii (sulfură dublă de argint şi germaniu).

Se obţine ca produs secundar la prelucrarea unor minereuri de germaniu ca oxid de germaniu GeO_2, care este redus cu cărbune.

Se mai prepară prin prăjirea sulfurii, care se transformă în oxid, ce este apoi redus cu cărbune.

Germaniul formează o pulbere cenuşie, albă, casantă, care cristalizează în sistemul cubic. Nu este atacat de acidul clorhidric şi acidul sulfuric, acidul azotic oxidîndu-l în acid germanic. Încălzit în aer se oxidează pe la 700°, dînd oxidul de germaniu GeO_2. Nu este atacat de soluţiile hidroxizilor alcalini.

Structura cristalină a germaniului este aceeaşi ca şi a diamantului şi siliciului.

În comparaţie cu siliciul, la germaniu predomină caracterul metalic; germanaţii — în care germaniul este metaloid — sînt mai puţin stabili decît silicaţii, iar sărurile în care germaniul funcţionează ca metal, sînt mai stabile decît cele de siliciu.

Germaniul dă naştere la două feluri de combinaţii: germanoase, cu germaniul bivalent şi germanice, cu germaniul tetravalent.

Combinaţiile bivalente sînt puţin stabile, trecînd în combinaţii germanice.

Oxizii şi hidroxizii germaniului au un caracter amfoter, derivaţii lor halogenaţi hidrolizează cu apa, iar cu hidrogenul dă naştere hidrogenului germaniat GeH_4, care este puţin stabil la cald.

Compuşii germaniului găsesc utilizări la obţinerea ecranelor luminoase, ei adăugîndu-se în sticlă pentru a mări puterea refrigerentă a acesteia, precum şi în radiofonie, pentru rezistenţa sa electrică foarte mare.

La cald, formează aliaje cu aurul, argintul, cuprul şi cu alte elemente din grupa lui.

Scanned with OKEN Scanner

STANIUL Sn

Staniul sau cositorul a fost cunoscut din cele mai vechi timpuri, fiind utilizat atunci mai ales ca bronz (aliajul de staniu sau cupru).

Stare naturală. Se află şi liber în natură, dar în cantităţi mici şi sub formă de combinaţii, mai ales sub formă de casiterită SnO_2.

Preparare. Se obţine prin reducerea casiteritei cu cărbune, la cald :

$$SnO_2 + 2\,C = Sn + 2\,CO$$

Proprietăţi fizice. Staniul este un metal alb-argintiu, puţin dur, maleabil şi ductil. Foiţele de staniu poartă numele de staniol. Se topeşte la o temperatură joasă (231,8°), dar fierbe la o temperatură ridicată (2 362°).

Se prezintă în trei modificări alotropice. O formă este modificarea β, numită şi staniul alb, cu o structură hexagonală, stabil de la temperatura ordinară pînă la 161°. Peste 161°, staniul este rombic, sfărîmicios, uşor pulverizabil. La temperaturi joase, sub 13°, există modificarea α, aşa numitul staniu cenuşiu, care este o pulbere fără aspect metalic, avînd o structură asemănătoare cu a diamantului sau a siliciului. Cînd temperatura este scăzută, staniul alb se transformă în staniu cenuşiu (mai ales la −48°), această transformare purtînd numele de ciuma staniului. Obiectele atinse de ciuma staniului îşi revin dacă sînt încălzite 40°.

Staniul cristalizat sub formă de bare, dacă este îndoit, produce un zgomot particular, datorită frecării cristalelor de staniu între ele.

Proprietăţi chimice. La temperatura camerei nu se oxidează în aer şi nu reacţionează cu apa. Oxidarea staniului se observă de-abia pe la 150° ; la roşu descompune vaporii de apă, dînd SnO_2.

Reacţionează energic cu halogenii la temperaturi puţin ridicate şi se combină uşor la cald cu sulful, seleniul, telurul.

Este uşor atacat de acizii tartric, citric, oxalic şi de alţi acizi organici concentraţi, dar numai în prezenţa aerului.

Pe la 1 600° se aprinde în aer, dînd bioxid de staniu SnO_2.

Reacţionează cu acidul clorhidric şi cu acidul sulfuric, dînd clorură stanoasă şi sulfatul stanic :

$$2\,HCl + Sn = SnCl_2 + H_2$$

$$4\,H_2SO_4 + Sn = Sn(SO_4)_2 + 2\,SO_2 + 4\,H_2O$$

Acidul azotic diluat îl transformă în azotat stanos :

$$2\,HNO_3 + Sn = Sn(NO_3)_2 + H_2$$

Acidul azotic concentrat îl oxidează în bioxid de staniu :

$$4\,HNO_3 + 3\,Sn = 3\,SnO_2 + 2\,H_2O + 4\,NO$$

Se dizolvă în hidroxizi alcalini, dînd naştere hidroxostanaţilor :

$$Sn + 2\,NaOH + 4\,H_2O = Na_2\,[Sn(OH)_6] + 2\,H_2$$

Formează două feluri de combinaţii : stanoase, în care staniul este bivalent şi stanice, în care este tetravalent.

Întrebuinţări. Staniul este utilizat în industria alimentară, sub formă de foi subţiri, la ambalarea unor alimente, la cositorirea cutiilor de

conserve (tablă cositorită) şi a vaselor de bucătărie confecţionate din cupru, precum şi la obţinerea a numeroase aliaje: bronzul este aliajul dintre staniu şi cupru, aliajul tinichigiilor este făcut din plumb şi staniu, aliajul pentru litere de tipar este din staniu, plumb şi antimoniu, iar aliajul de lagăre este din staniu, plumb, antimon, cupru etc.

COMBINAŢIILE STANIULUI CU HIDROGENUL

Dintre combinaţiile staniului cu hidrogenul, mai importantă este *hidrura de staniu* SnH_4, care se obţine prin tratarea aliajului de staniu şi magneziu Mg_2Sn cu acid clorhidric, sau prin electroliza unei soluţii de sulfat de staniu între electrozi de plumb şi staniu. Este un gaz incolor, care se lichefiază la $-52°$ şi se solidifică la $-150°$. Este foarte instabil şi foarte toxic.

Tratînd o soluţie de stanat acid de potasiu cu aluminiul în foi se obţine o altă hidrură, cu formula Sn_2H_2, conform reacţiei:

$$2\,KHSnO_2 + 2\,Al = 2\,KAlO_2 + Sn_2H_2$$

Şi această hidrură este instabilă. Aceste hidruri arată asemănarea dintre staniu şi siliciu.

COMBINAŢIILE STANIULUI CU HALOGENII

Dintre acestea, se cunosc clorura stanoasă $SnCl_2$ şi clorura stanică $SnCl_4$.

Clorura stanoasă $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ se obţine prin tratarea staniului cu un curent de acid clorhidric gazos, sau cu o soluţie concentrată de acid clorhidric.

Clorura stanoasă este un corp solid, alb, care hidrolizează cu apa, dînd naştere la o clorură bazică:

$$SnCl_2 + H_2O \rightleftharpoons Sn\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} + HCl$$

Clorura stanoasă are proprietatea de a trece în clorura stanică, astfel:

$$SnCl_2 + 2\,HgCl_2 = SnCl_4 + Hg_2Cl_2$$

sau

$$2\,FeCl_3 + SnCl_2 = 2\,FeCl_2 + SnCl_4$$

Acţiunea reducătoare se explică prin aceea că staniul bivalent are mare tendinţă de a ceda doi electroni, trecînd în staniu tetravalent.

Clorura stanoasă dă naştere la combinaţii complexe de tipul:

$$Na\,[SnCl_3] \text{ şi } Na_2\,[SnCl_4]$$

Scanned with OKEN Scanner

Se cunosc halogenuri stanoase şi cu ceilalţi halogeni.

Clorura stanică $SnCl_4$ se obţine prin acţiunea clorului gazos asupra staniului. Este un lichid uşor, volatil, care fierbe la 114° şi care fumegă în contact cu umiditatea atmosferică :

$$SnCl_4 + n\,H_2O \rightleftharpoons 4\,HCl + SnO_2 . (n-2)\,H_2O$$

Din această cauză, soluţia clorurii stanice are o reacţie acidă. Oxidul stanic format nu se precipită, ci se află în stare coloidală.

În comerţ se află o clorură stanică solidă, cu formula $SnCl_4 \cdot 5\,H_2O$, care nu este o clorură stanică cu apă de cristalizare, ci un acid complex.

Clorura stanică reacţionează cu acidul clorhidric, dînd naştere acidului hexaclorstanic, asemănător acidului hexafluorosilicic :

$$SnCl_4 + 2\,HCl = H_2\,[SnCl_6]$$

Acest acid este un corp cristalizat ; sarea lui de amoniu $(NH_4)_2\,[SnCl_6]$ este utilizată ca mordant în vopsitorie sau la impregnarea mătăsii, sub numele de sarea lui Pink.

Tetraclorura stanică este utilizată drept mordant în vopsitorie, catalizator în chimia organică etc.

Introducînd hidrogen sulfurat într-o soluţie acidă de clorură stanică se obţine *sulfura stanică* SnS_2, galbenă, insolubilă, care se dizolvă în sulfuri alcaline, formînd sulfostanaţi solubili :

$$SnS_2 + Na_2S = Na_2SnS_3$$

Sulfura stanică, denumită şi aur-masiv, este utilizată la vopsirea lemnului în galben.

COMBINAŢIILE STANIULUI CU OXIGENUL

Dintre combinaţiile cele mai importante cu oxigenul avem oxidul stanos SnO, oxidul stanic SnO_2, hidroxidul stanos $Sn(OH)_2$ şi acizii stanici.

Oxidul stanos SnO se obţine prin deshidratarea hidroxidului stanos. Este insolubil în apă şi greu solubil în hidroxizi alcalini.

Bioxidul de staniu SnO_2 se obţine prin arderea staniului în aer. Se află şi în natură, ca minereu (casiterită). Este o pulbere albă, insolubilă în apă, acizi şi hidroxizi alcalini.

Prin topire cu hidroxizi alcalini trece în stanaţi :

$$SnO_2 + 2\,NaOH = Na_2SnO_3 + H_2O$$

Bioxidul de staniu se întrebuinţează la obţinerea glazurilor şi smalţurilor.

Hidroxidul stanos $Sn(OH)_2$ se obţine prin tratarea clorurii stanoase cu hidroxizi alcalini :

$$SnCl_2 + 2\,NaOH = Sn(OH)_2 + 2\,NaCl$$

Scanned with OKEN Scanner

Hidroxidul stanos are un caracter amfoter; astfel, în exces de hidroxizi alcalini se obţin hidroxo-staniţi, iar cu acidul clorhidric dă clorura stanoasă:

$$Sn(OH)_2 + 2\,NaOH = Na_2[Sn(OH)_4]$$
$$Sn(OH)_2 + 2\,HCl = SnCl_2 + 2\,H_2O$$

Acizii stanici. Prin topirea bioxidului de staniu cu hidroxizi sau cu oxizi alcalini se obţin stanaţi:

$$SnO_2 + 2\,NaOH = Na_2SnO_3 + H_2O$$
$$SnO_2 + Na_2O = Na_2SnO_3$$

La dizolvarea stanaţilor în apă se obţine hidratul $Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$, a cărui formulă justă este $Na_2\,[Sn(OH)_6]$, ce corespunde acidului hexahidroxostanic $H_2\,[Sn(OH)_6]$, care nu se cunoaşte încă liber.

La tratarea stanaţilor cu acizi se obţin precipitate sub formă de gel, ce corespund hidraţilor de tipul $SnO_2 \cdot nH_2O$, în care numărul moleculelor de apă poate fi diferit.

Din soluţiile de hidroxostanaţi tratate cu acizi s-a putut separa acidul stanic H_2SnO_3, numit şi acidul a-stanic, ca un precipitat alb, gelatinos, solubil atît în acizi, cît şi în baze, comportîndu-se deci amfoter, predominînd însă caracterul acid.

Există şi acidul metastanic sau b-stanic $(H_2SnO_3)_n$, rezultat din oxidarea staniului metalic cu acid azotic, care se deosebeşte de acidul a-stanic prin aceea că este insolubil în hidroxizii alcalini.

PLUMBUL (Pb)

Starea naturală. Nu se află liber în natură, ci numai sub formă de combinaţii. Dintre combinaţii, cea mai răspîndită este galena (sulfura de plumb) PbS, după care urmează carbonatul, cromatul, molibdatul de plumb etc.

Preparare. Se poate prepara prin două metode.

a) Prin prăjirea galenei într-un curent de aer, după care oxidul de plumb format este redus cu cărbune, conform reacţiilor:

$$2\,PbS + 3\,O_2 = 2\,PbO + 2\,SO_2$$
$$2\,PbO + 2\,C = 2\,Pb + 2\,CO$$

b) Prin prăjirea parţială a galenei la 500°, într-un curent de aer, după care urmează încălzirea la 800°, în lipsa aerului. În acest caz, la început, o parte din galenă este transformată în oxid, care apoi reacţionează cu restul de galenă rămasă netransformată, astfel:

$$2\,PbO + PbS = 3\,Pb + SO_2$$

Proprietăţi fizice. Plumbul este un metal alb-albăstrui; în aer el are culoarea cenuşie, din cauză că se acoperă repede cu un strat de oxid. Se topeşte la temperaturi relativ joase (327°), fierbe însă la temperaturi

ridicate (1 525°). Este moale, plastic, ductil, maleabil şi puţin rezistent. Are conductibilitate termică şi electrică mică şi lasă urme pe hîrtie. Este un element cu greutatea specifică mare (11,34).

Proprietăţi chimice. Plumbul în aer se oxidează încet, la temperatura camerei, dînd un strat de oxid PbO, insolubil, care fereşte de oxidare restul metalului. Plumbul fin divizat este piroforic, deci se aprinde de la sine la temperatura aerului. La temperaturi ridicate, plumbul este complet oxidat. Cu halogenii şi cu sulful se combină direct, cu uşurinţă.

În apă, plumbul este oxidat de oxigenul din aer, conform reacţiei :

$$2\,Pb + 2\,H_2O + O_2 = 2\,Pb(OH)_2$$

Întrucît în apa potabilă există sulfat de calciu şi bicarbonat de calciu, aceştia dau cu plumbul sulfat de plumb şi carbonat de plumb, insolubili, care fac ca plumbul să poată fi utilizat la confecţionarea conductelor pentru apă, cu toate că este toxic, atît el cît şi combinaţiile lui solubile.

Plumbul este atacat de acidul sulfuric şi acidul clorhidric numai la suprafaţă, întrucît sulfatul şi clorura de plumb sînt săruri insolubile. Singurii acizi care atacă complet plumbul sînt acizii azotic şi acetic :

$$3\,Pb + 2\,HNO_3 = 3\,PbO + 2\,NO + H_2O$$

$$PbO + 2\,HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + H_2O$$

$$PbO + 2\,CH_3-COOH = Pb(CH_3-COO)_2 + H_2O$$

Plumbul reacţionează cu hidroxizii, dînd plumbiţi. Metalele mai puternic electropozitive decît plumbul — ca de exemplu zincul — îl scot din combinaţii. O bucată de zinc pusă într-o soluţie de sare de plumb dă nişte cristale mici, ramificate, constituind aşa-numitul *arbore al lui Saturn.*

Plumbul dă combinaţii în care este bivalent şi tetravalent. Toate combinaţiile solubile ale plumbului sînt otrăvitoare.

Întrebuinţări. Plumbul este utilizat la confecţionarea conductelor de apă potabilă cu care se alimentează oraşele, a conductelor de canalizare, precum şi a acumulatoarelor electrice, a tuburilor în care se introduc firele electrice. De asemenea, este folosit la fabricarea acidului sulfuric (la confecţiouarea camerelor de plumb) sau la obţinerea acidului flurohidric, la confecţionarea gloanţelor, alicelor şi a tablei.

Intră de asemenea în multe aliaje, ca aliajul tinichigiilor, aliajul din care se fac literele de tipar, compoziţia pentru lagăre etc.

Proprietăţi fiziologice. Plumbul, ca şi toate combinaţiile lui, atacă tubul digestiv, dînd naştere la intoxicaţii grave. Chiar pulberile fine de plumb dau intoxicaţii cronice, atacînd pielea sau căile respiratorii, atunci cînd oamenii vin deseori în contact cu aceste pulberi.

Intoxicaţiile pe care le dau plumbul şi compuşii lui se numesc saturnism şi se produc mai ales la muncitorii tipografi şi vopsitori.

Plumbul atacă protoplasma tuturor celulelor, dar mai ales atacă sistemul nervos şi sistemul muscular.

Întoxicaţia cu plumb se manifestă prin colici, tremurături, paralizii, degenerarea ficatului şi rinichilor, putînd produce chiar moartea.

Scanned with OKEN Scanner

COMBINAȚIILE PLUMBULUI CU HIDROGENUL ȘI HALOGENII

S-a preparat hidrura de plumb PbH_4, prin tratarea unui aliaj de plumb și magneziu cu un acid. Este un gaz instabil, care la cald se descompune, depunînd o oglindă de plumb.

Cele mai importante sînt clorurile $PbCl_2$ și $PbCl_4$.

Diclorura de plumb $PbCl_2$ ia naștere prin tratarea sărurilor solubile de plumb cu acid clorhidric:

$$Pb(NO_3)_2 + 2\,HCl = PbCl_2 + 2\,HNO_3$$

Este un corp solid, alb, solubil în apă la cald.

Tetraclorura de plumb $PeCl_4$ se formează la dizolvarea bioxidului de plumb în acid clorhidric concentrat conform reacției:

$$PbO_2 + 4\,HCl = PbCl_4 + 2\,H_2O$$

Este un lichid galben, care fumegă la aer, din cauza hidrolizei cu vaporii de apă din atmosferă, dînd bioxid de plumb:

$$PbCl_4 + 4\,H_2O \rightleftarrows Pb(OH)_4 + 4\,HCl$$

$$Pb(OH)_4 = PbO_2 + 2H_2O$$

Tetraclorura de plumb reacționează cu halogenurile alcaline, dînd combinații complexe:

$$PbCl_4 + 2\,KCl = K_2[PbCl_6]$$

Tetraclorura de plumb trece ușor în $PbCl_2$:

$$PbCl_4 \rightleftarrows PbCl_2 + Cl_2$$

COMBINAȚIILE PLUMBULUI CU OXIGENUL

Dintre combinațiile plumbului cu oxigenul le amintim pe cele mai importante: suboxidul de plumb Pb_2O, oxidul de plumb PbO, bioxidul de plumb PbO_2, miniul Pb_3O_4 și trioxidul de plumb Pb_2O_3, dintre care primul și ultimul nu au importanță tehnică; mai există de asemenea hidroxidul de plumb $Pb(OH)_2$ și acizii plumbici.

Oxidul de plumb PbO se obține prin încălzirea plumbului topit la 184° în contact cu aerul, dînd o substanță cristalizată, de culoare portocalie, numită litargă. Dacă însă încălzirea are loc la o temperatură mai joasă, obținem masicotul, o substanță amorfă, de culoare galbenă.

Oxidul de plumb este insolubil în apă și acizi, cu excepția acidului azotic și acidului acetic, cu care dă naștere la azotați și acetați de plumb. Reacționează cu hidroxizii alcalini, dînd săruri numite hidroxoplumbiți, ca $Na\,[Pb(OH)_3]$ sau $Na_2[Pb(OH)_4]$.

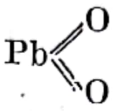
Hidrogenul, carbonul și metalele alcaline reduc cu ușurință oxidul de plumb. Oxidul de plumb este utilizat la fabricarea smalțului, a sticlelor optice și ca vopsea în pictură.

Scanned with OKEN Scanner

Bioxidul de plumb PbO_2 se obține din oxidarea oxidului de plumb cu oxidanți, ca de exemplu cu clor, sau prin electroliza combinațiilor plumbului bivalent în prezența apei. Este o substanță brună-neagră, insolubilă în apă. Bioxidul de plumb este un oxidant, el cedînd cu ușurință unul din atomii de oxigen :

$$2\,PbO_2 = 2\,PbO + O_2$$

Bioxidul de plumb este numit impropriu peroxid de plumb. Formula lui structurală este :



Nu este peroxid, întrucît cu acizii el nu dă naștere la apă oxigenată.

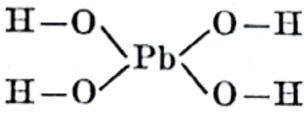
Este insolubil în apă și ca și bioxidul de staniu, are un caracter amfoter ; astfel reacționează cu hidroxizii alcalini concentrați și fierbinți, formînd hexahidrosăruri, ca de exemplu $K_2\,[Pb(OH)_6]$, iar la tratarea cu acid clorhidric se formează la început clorura plumbică, care, eliminînd clor, trece în clorură de plumb :

$$PbO_2 + 4HCl \rightleftharpoons PbCl_4 + 2\,H_2O$$
$$PbCl_4 \longrightarrow PbCl_2 + Cl_2$$

Se consideră că bioxidul de plumb este anhidrida acidului ortoplumbic :

$$PbO_2 + 2H_2O = H_4PbO_4$$

a cărei formulă desfăcută este următoarea :

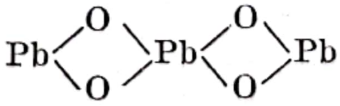


Acest acid nu s-a putut obține pînă astăzi ; sărurile lui — ortoplumbații — sînt cunoscute ; astfel, topind bioxidul de plumb cu oxidul de calciu, obținem ortoplumbatul de calciu :

$$PbO_2 + 2\,CaO = Ca_2PbO_4$$

Pe lîngă ortoplumbați se mai cunosc și metaplumbați, ca de exemplu $CaPbO_3$.

Minium Pb_3O_4 este sarea de plumb a acidului ortoplumbic (ortoplumbat de plumb), cu formula Pb_2PbO_4, care desfăcută este :



Este de culoare, roșie, insolubil în apă, avînd un plumb tetravalent, iar ceilalți doi atomi de plumb fiind bivalenți. Reacționează cu acidul azotic, dînd azotat de plumb și bioxid de plumb :

$$Pb_3O_4 + 4\,HNO_3 = PbO_2 + 2\,Pb(NO_3)_2 + 2\,H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

Aceasta dovedește că într-adevăr formula de structură arătată mai sus este justă, adică miniul conține un plumb tetravalent (cel corespunzător la PbO_2) și doi bivalenți (cei corespunzători la $2\ Pb(NO_3)_2$.

Se obține oxidînd masicatul în pulbere la 500°, într-un curent de aer.

Este utilizat la vopsitul tablei de fier, spre a o feri de ruginire, în pictură, ca vopsea roșie etc.

Hidroxidul de plumb $Pb(OH)_2$ ia naștere la tratarea sărurilor de plumb cu hidroxizi alcalini, fiind de culoare albă :

$$Pb(NO_3)_2 + 2\ NaOH = Pb(OH)_2 + 2\ NaNO_3$$

Hidroxidul de plumb are un caracter amfoter, fiind solubil în exces de hidroxid, formînd hidroxoplumbit, iar cu acizii formează săruri, conform reacțiilor :

$$Pb(OH)_2 + 2\ NaOH = Na_2[Pb(OH)_4]$$
$$Pb(OH)_2 + 2\ HCl = PbCl_2 + 2\ H_2O$$

Dăm în continuare cîteva dintre celelalte săruri ale plumbului bivalent, cu importanță tehnică.

Acetatul de plumb $Pb(CH_3—COO)_2$ este solubil în apă și are un gust dulce, din care cauză este numit și zahăr de plumb. Este utilizat la vopsirea țesăturilor și ca apă de plumb în medicină.

Carbonatul bazic de plumb $Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3$ este utilizat la prepararea unei vopsele albe ; poartă numele de ceruză sau alb de plumb și are o mare putere de acoperire. Cu timpul, tablourile vopsite cu ceruză se întunecă din cauza urmelor de H_2S din atmosferă, care transformă ceruza în sulfură de plumb neagră.

Sulfura de plumb PbS, care se află în natură sub formă de galenă, este utilizată în radiofonie.

Cromatul de plumb $PbCrO_4$ este o vopsea galbenă, numită și galben de crom.

Pe lîngă aceste combinații ale plumbului, se mai cunosc de asemenea și combinații organice ale plumbului, ce pot fi considerate că derivă de la hidrura de plumb, în care hidrogenii se înlocuiesc cu grupări metil sau etil. Dintre acestea, cel mai important este plumbtetraetilul $Pb(C_2H_5)_4$, care este foarte toxic și se folosește ca antidetonant în benzine.

CARACTERELE GENERALE ALE ELEMENTELOR DIN GRUPA CARBONULUI

Caracterul electronegativ al elementelor scade cu creșterea greutății lor atomice. În capul coloanei este carbonul, apoi siliciul, ambele cu caractere metaloidice pronunțate, pentru ca staniul și mai ales plumbul să aibă caractere metalice mult mai pronunțate, stabilitatea combinațiilor în care staniul sau plumbul prezintă caractere metaloidice fiind mică.

Cu cît crește numărul de ordine, cu atît stabilitatea hidrurilor din această grupă scade.

Scanned with OKEN Scanner

Carbonul şi siliciul formează mai ales combinaţii covalente.

Aceste elemente sînt bivalente şi tetravalente în combinaţii. Carbonul poate forma CO şi CS în care el este bivalent, în restul combinaţiilor fiind însă tetravalent. Dimpotrivă, o dată cu creşterea greutăţii atomice combinaţiile bivalente devin stabile.

ELEMENTELE DIN GRUPA A III-a PRINCIPALĂ A SISTEMULUI PERIODIC

Tabelul 50

Elementul	Simbolul	Nr. de ordine	Greutatea atomică	Punctul de		Valenţa
				topire	fierbere	
Bor	B	5	10,82	circa 2 000	2 500°	III
Aluminiu	Al	13	26,97	659	2 270	III
Scandiu	Sc	21	45,10	circa 1 400	circa 2 400°	III
Ytriu	Y	39	88,92	circa 1 500	circa 2 500	III
Lantan	La	57	138,92	826	circa 1 800	III
Actiniu	Ac	89	227	—	—	III

Consideraţii generale. Toate aceste elemente sînt trivalente în combinaţii. Caracterul electropozitiv al acestor elemente este mai accentuat decît al elementelor din grupa a IV-a. Au caracter metalic, cu excepţia borului, care are proprietăţi metaloidice din cauza razei sale atomice mici.

Toate elementele acestei grupe au în stratul lor periferic cel mult trei electroni. Tendinţa lor de a capta electroni este mai mică decît la elementele din grupa a IV-a. Dimpotrivă, tendinţa de a pierde aceşti electroni este mai mare decît la grupa a IV-a, de aici proprietăţile lor electropozitive mai accentuate.

O dată cu creşterea numărului de ordine, proprietăţile lor metalice se accentuează. Astfel, borul are proprietatea de a da naştere la acizi, pe cînd oxizii şi hidroxizii celorlalte elemente sînt amfoteri, proprietăţile lor alcaline crescînd treptat.

BORUL B

Starea naturală. Borul se găseşte în natură în unele izvoare fierbinţi şi în emanaţiile vulcanice sub formă de combinaţii, mai ales ca acid boric H_3BO_3 şi sub formă de boraţi, ca de exemplu tetraborat de sodiu (boraxul $Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$), de calciu sau de magneziu, sau ca metaborat de sodiu, calciu, magneziu etc.

Unele minerale — ca turmalina — conţin bor, sub formă de silicat dublu de aluminiu şi bor; prin destrucţia acestor minerale se formează acid boric.

Preparare. Borul se obţine prin reducerea anhidridei borice cu magneziu, aluminiu sau sodiu, astfel:

$$B_2O_3 + 3\ Mg = 3\ MgO + 2\ B$$

Borul astfel obținut are o puritate de 99% și este amestecat cu boruri, ca : borura de magneziu Mg_3B_2, borura de aluminiu AlB etc.

Borul pur se mai poate obține prin reducerea bromurii de bor cu hidrogen, la o temperatură ridicată, el depunîndu-se pe un fir de tantal sau de wolfram adus la incandescență.

Proprietăți fizice. Borul se prezintă ca o pulbere cenușie-neagră, amorfă, de duritatea diamantului. Există și o stare alotropică cristalină, de culoare cenușie-neagră, cristalizată monoclinic, cu aspect și luciu metalic.

Conductibilitatea electrică a borului este mică la rece și crește foarte mult o dată cu temperatura.

Proprietăți chimice. Borul este un element trivalent, fiind indiferent față de apă și aer sau alte elemente la temperatura camerei. Activitatea chimică a borului crește foarte mult la temperaturi mari.

Caracterul său electrochimic este destul de pronunțat pozitiv, apropiindu-se de siliciu (de care se deosebește prin valență).

Borul are o afinitate chimică foarte pronunțată pentru elementele electronegative, mai ales la temperaturi ridicate și este cel mai reducător dintre metaloizi.

În oxigen, borul arde cu o flacără verde, volatilizîndu-se parțial la 700°, și formînd anhidrida borică solidă :

$$4\,B + 3\,O_2 = 2\,B_2O_3$$

În aer, borul arde cu o flacără roșie, formînd aceeași anhidridă borică, totodată însă el se combină cu azotul, dînd naștere azoturii de bor :

$$2\,B + N_2 = 2\,BN$$

Cu sulful se combină la 600°, formînd sulfura de bor :

$$4\,B + 3\,S_2 = 2\,B_2S_3$$

Cu halogenii se combină formînd trihalogenurile corespunzătoare. Reacția cu florul are loc la temperatura ordinară, cu incandescență, iar cu clorul ea se petrece la 400° ;

$$2\,B + 3\,Cl_2 = 2\,BCl_3$$

Reacționează cu carbonul (prin topirea anhidridei borice cu cărbune în cuptor electric), dînd carbura de bor B_4C, corpul cu duritatea cea mai mare cunoscută, putînd zgîria chiar diamantul.

Cu hidrogenul nu se combină direct.

La cald, borul descompune bioxidul de carbon, iar la 1 200° descompune și oxidul de carbon.

Borul dă boruri cu multe metale (ca de exemplu cu fierul, magneziul, aluminiul, argintul, platina, cuprul etc.).

Scanned with OKEN Scanner

Dintre acizi, numai acidul fluorhidric şi cel azotic atacă borul la temperaturi sub 100°, dînd cu HF triflorura de bor, iar cu HNO_3 acidul boric.

Alcaliile în soluţie nu atacă borul, dar topirea cu alcali dă naştere la hidrogen şi metaborat. Astfel topind borul cu hidroxid de sodiu se formează metaboratul de sodiu $NaBO_2$:

$$6\ NaOH = 3Na_2O + 3\ H_2O$$

$$2\ B + 3\ H_2O = B_2O_3 + 3\ H_2$$

$$B_2O_3 + Na_2O = 2\ NaBO_2$$

Borul este un reducător puternic; el reduce acidul sulfuric pînă la bioxid de sulf (şi chiar pînă la sulf), iar anhidrida fosforică este redusă la incandescenţă pînă la fosfor, conform reacţiilor :

$$3\ H_2SO_4 + 2\ B = 3\ H_2O + 3\ SO_2 + B_2O_3$$

$$6\ P_2O_5 + 20\ B = 10\ B_2O_3 + 3\ P_4$$

Borul liber nu are aproape de loc întrebuinţări practice.

COMBINAŢIILE BORULUI CU HIDROGENUL

La fel ca la carbon şi la siliciu, se cunosc mai multe combinaţii de ale borului cu hidrogenul, ca de exemplu diboranul B_2H_6, tetraboranul B_4H_{10}, pentaboranul B_5H_9, hexaboranul B_6H_{10}, în genere aceste combinaţii numindu-se *borani*.

Boranii nu pot fi obţinuţi direct din bor şi hidrogen, ci pe cale indirectă. Astfel, prin tratarea unor boruri metalice cu apă sau cu acizi diluaţi se obţine un amestec de borani, în care predomină borobutanul (tetraboranul), astfel :

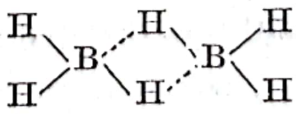
$$2\ Mg_3B_2 + 12\ HCl = 6\ MgCl_2 + B_4H_{10} + H_2$$

Mai pot fi obţinuţi din tratarea halogenurilor de bor cu hidrogen :

$$2\ BBr_3 + 6\ H_2 = B_2H_6 + 6\ HBr$$

Boranii pot fi gazoşi, lichizi sau solizi şi sînt incolori. Au un miros neplăcut şi dau ameţeli şi dureri de cap, fiind foarte toxici.

În hidrurile sale, borul ar fi formal tetravalent. Se admite (după N e k r a s o v) că legătura hidrogenilor cu borul în diborani se face prin punţi de hidrogen, astfel :



Boranii sînt substanţe cu proprietăţi reducătoare, se aprind spontan şi în oxigen sau clor exploadează.

Diboranul tratat cu amoniac la 200° dă naştere borazolului :

$$3\ B_2H_6 + 6\ NH_3 = 2\ B_3N_3H_6 + 12\ H_2$$

Proprietăţile fizice şi chimice ale borazolului sînt asemănătoare benzenului, de unde şi numele de „benzen anorganic" dat borazolului. Este o substanţă stabilă pînă la temperatura de 400°, prezentîndu-se ca un lichid, care însă hidrolizează cu apa.

Boranii sînt utilizaţi drept combustibili la rachete.

COMBINAŢIILE BORULUI CU OXIGENUL

Dintre aceste combinaţii se cunosc : anhidrida borică B_2O_3, acidul ortoboric H_3BO_3, acidul metaboric HBO_2, acidul tetraboric $H_2B_4O_7$ şi acidul perboric HBO_3.

Anhidrida borică B_2O_3 ia naştere prin încălzirea directă a borului la temperaturi peste 700°, sau prin calcinarea acidului boric, conform reacţiilor :

$$4\ B + 3\ O_2 = 2\ B_2O_3$$

$$2\ H_3BO_3 = B_2O_3\downarrow + 3\ H_2O$$

Este o substanţă solidă, sticloasă, higroscopică, foarte stabilă, care se topeşte la peste 1000°, devenind mai întîi vîscoasă şi apoi fluidă, prezentînd o perfectă analogie cu sticla. Ca şi bioxidul de siliciu şi anhidrida borică are molecula polimerizată $(B_2O_3)_n$.

Dintre acizi, anhidrida borică nu este atacată decît de acidul florhidric, asemănîndu-se cu silicea. Nu poate fi redusă cu cărbune nici la incandescenţă, iar oxizii metalici se topesc în anhidrida borică, dînd boraţi, cu aspect sticlos.

Anhidrida borică, dizolvată în apă, dă naştere acidului boric, conform reacţiei :

$$B_2O_3 + 3\ H_2O = 2\ H_3BO_3\downarrow$$

Acizii borici şi sărurile lor. În solul vulcanic al Toscanei există crăpături pe unde scapă vapori de apă ce conţin acid boric. Vaporii sînt colectaţi în bazine cu apă rece, iar soluţia evaporată la temperatura de 60° depune prin răcire acidul boric cristalizat, brut. Acesta, tratat la cald cu o soluţie de carbonat, dă naştere sării de sodiu a acidului tetraboric $H_2B_4O_7$, care, după decantare de impurităţi (carbonat de calciu, magneziu etc.) cristalizează în stare pură cu 10 molecule de apă de cristalizare şi se pune în comerţ sub numele de *borax* $Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$:

$$4\ H_3BO_3 + Na_2CO_3 = CO_2 + 6\ H_2O + Na_2B_4O_7$$

Din soluţiile de borax, acidul clorhidric scoate cantitativ acidul boric, conform reacţiei :

$$Na_2B_4O_7 + 5\ H_2O + 2\ HCl = 4\ H_3BO_3 + 2\ NaCl$$

Acidul boric mai poate lua naștere și prin hidroliza halogenurilor de bor, astfel:

$$BCl_3 + 3\,H_2O = H_3BO_3 + 3HCl$$

Acidul boric este un corp solid, cristalizat sub formă de solzi lucitori, transparenți, unsuroși la pipăit. Cristalele sînt formate din straturi paralele, în care moleculele plane se leagă între ele prin punți de hidrogen, din care cauză el clivează în straturi paralele.

Se dizolvă puțin în apă, solubilitatea lui crescînd mult cu ridicarea temperaturii; astfel la 0° se dizolvă abia 2%, iar la 100° poate da soluții de acid boric 25%.

Acidul boric în soluție, la fierbere, este antrenat de vaporii de apă, fapt ce explică prezența lui în emanațiile vulcanice. Vaporii de acid boric colorează flacăra în verde.

Acidul boric, numit și acid ortoboric, sub acțiunea căldurii, se deshidratează treptat, pînă la anhidrida borică, trecînd prin faza intermediară de acid metaboric HBO_2:

$$H_3BO_3 = HBO_2 + H_2O$$

$$2\,HBO_2 = B_2O_3 + H_2O$$

Anhidrida borică, astfel obținută, se topește, iar prin răcire se solidifică fără să cristalizeze, formînd o masă sticloasă; prin tratarea ei cu apă se formează mai întîi acidul metaboric și apoi acidul ortoboric:

$$B_2O_3 + H_2O = 2\,HBO_2$$

$$HBO_2 + H_2O = H_3BO_3$$

Acidul boric este un acid slab, mai slab decît hidrogenul sulfurat și acidul carbonic. Soluțiile sale apoase nu conțin însă acidul boric ca atare, ci un amestec în echilibru de acid metaboric și acid tetraboric, ambii fiind acizi slabi:

$$H_2B_4O_7 + H_2O \longrightarrow 4\,HBO_2$$

Cu cît soluția este mai diluată, cu atît echilibrul se deplasează către dreapta, formîndu-se mai mult acid metaboric. Din cauză că acidul metaboric este mai slab (mai puțin ionizat) decît acidul tetraboric, soluțiile concentrate de acid boric sînt mai izolate decît soluțiile diluate, deci invers decît ceea ce se întîmplă în mod obișnuit. Tot din această cauză metaboranții sînt mai puternic hidrolizați decît tetraboranții.

Sărurile acizilor borici se obțin prin mai multe metode.

1. Ortoboranții se formează topind anhidrida borică cu un oxid metalic. Cu oxidul de zinc, de exemplu, se obține ortoboratul de zinc:

$$B_2O_3 + 3\,ZnO = Zn_3(BO_3)_2$$

2. Tetraboratul de sodiu se formează tratînd cu hidroxid de sodiu sau cu carbonat de sodiu o soluție concentrată de acid boric. Tetraboratul de sodiu cristalizat cu 10 molecule de apă se găsește în unele ape din China

şi Tibet. Este un corp solid, cristalizat în cristale mari, transparente, monoclinice, efloreşcente. Prin încălzire se dizolvă în apa sa de cristalizare, mărindu-şi mult volumul. Are proprietatea de a dizolva direct oxizii.

3. Metaboratul de sodiu se formează prin acţiunea unui exces de hidroxid asupra unei soluţii relativ diluate de borax :

$$Na_2B_4O_7 + 2\,NaOH = H_2O + 4\,NaBO_2$$

4. Se mai cunosc şi săruri derivate de la alţi acizi ai borului, ca perboratul de sodiu $Na_2B_4O_8$ sau peroxiboratul de sodiu $NaBO_3$. Toţi aceşti borați se transformă prin topire în mase sticloase.

Peroxiboratul de sodiu are următoarea formulă de structură :

$$O = B-O-O-Na$$

Peroxiboratul de sodiu se prepară din acid boric tratat cu peroxid de sodiu :

$$H_3BO_3 + Na_2O_2 = NaBO_3 + H_2O + NaOH$$

Peroxiboratul de sodiu în soluţie apoasă este utilizat la spălatul rufelor, decolorarea lînii sau mătăsii, iar peroxiboratul de calciu ca adaos la fabricarea pastei de dinţi.

Acidul boric poate elimina apă şi cu substanţele oxidrilate organice (alcooli, fenol), dă naştere la esteri borici, care derivă cu toţii de la acidul ortoboric. Astfel, cu alcoolul metalic se obţine boratul de metil :

$$H_3BO_3 + 3\,CH_3OH = (CH_3)_3BO_3 + 3\,H_2O$$

Reacţia se execută în prezenţa acidului sulfuric concentrat, care absoarbe apa ; ea are valoare analitică, deoarece flacăra verde dată de arderea boratului de metil şi a altor esteri borici este caracteristică pentru acidul boric şi derivaţii săi.

Acidul boric poate să reacţioneze şi cu alte substanţe organice. Polialcoolii — ca glicerina, manita, eritrita etc. — pot adiţiona acid boric, întărind funcţiunea lui acidă.

Adăugarea de acid boric, acizilor tartric, malic etc., măreşte considerabil puterea rotatorie a acestora din urmă ; se formează în acest caz un compus nou, acidul borotartric.

Acidul boric este întrebuinţat ca dezinfectant, mai ales în bolile de ochi şi gură. Atît el, dar mai ales borații sînt utilizaţi în industrie la curăţatul metalelor înainte de a fi sudate, în scopul curăţirii lor de oxizi, precum şi la prepararea conservelor, la tăbăcirea pieilor etc.

Boraxul este utilizat la fabricarea sticlei de Jena, a emailurilor, la suduri, în spălătorie (datorită reacţiei sale alcaline cînd este pus în apă) etc.

S-a stabilit că borul are în viaţa plantelor un rol foarte important. Pentru a avea culturi agricole normale este necesar ca în sol să se găsească mici cantităţi de compuşi ai borului, el contribuind favorabil în special la dezvoltarea sfeclei de zahăr, a tutunului, a bumbacului etc. ; din această cauză a început a fi folosit ca îngrăşământ.

Scanned with OKEN Scanner

ANALOGII DE COMPORTARE ÎNTRE BOR ŞI SILICIU

a) Siliciul şi borul se combină direct cu halogenii, dînd halogenuri pe care apa le descompune uşor :

$$SiCl_4 + 3\,H_2O = 4\,HCl + SiO_2 \cdot H_2O$$

$$BCl_3 + 3\,H_2O = 3\,HCl + H_3BO_3$$

b) Fluorurile de siliciu şi cele de bor sînt gazoase şi se combină cu acidul fluorhidric, dînd naştere la acizi complecşi : acidul hexafluorosilicic $H_2[SiF_6]$ şi acidul tetrafluoroboric $H[BF_4]$.

c) Siliciul şi borul se combină direct cu oxigenul, dînd anhidridele solide, cele mai fixe (SiO_2 şi B_2O_3), volatile numai la temperaturi foarte ridicate.

d) Acidul metasilicic H_2SiO_3 şi acidul boric H_3BO_3 dau un mare număr de compuşi salini şi sînt singurii care formează sticle.

e) Anhidrida silicică şi anhidrida borică sînt reduse de cărbune numai la temperatura arcului voltaic.

f) Aceste anhidride nu sînt atacate de clor decît la roşu, în prezenţa cărbunelui, cu formarea clorurii corespunzătoare :

$$SiO_2 + 2\,C + 2\,Cl_2 = 2\,CO + SiCl_4$$

$$B_2O_3 + 3\,C + 3\,Cl_2 = 3\,CO + 2\,BCl_3$$

g) Siliciul şi borul se combină cu azotul, dînd azoturi Si_3N_4 şi BN, substanţe foarte stabile.

ALUMINIUL Al

Stare naturală. După oxigen şi siliciu, aluminiu este elementul cel mai răspîndit în regnul mineral, găsindu-se în proporţie de 7,5% în scoarţa pămîntului.

El se găseşte în natură sub formă de oxid Al_2O_3 (numit şi corindon) sau bauxit Al_2O_3, nH_2O, sub formă de fluorură dublă de aluminiu şi sodiu numit criolit) $AlF_3 \cdot 3\,NaF$, sub formă de silicaţi, în argile, feldspaţi, mice, graniturí, porfire etc.

Preparare. Se obţine prin electroliza unei soluţii de trioxid de aluminiu în criolit topit. Se pleacă de la bauxită, căreia trebuie mai întîi să i se îndepărteze impurităţile. Pentru aceasta se tratează bauxita cu o soluţie de hidroxid de sodiu, la temperatura de 160° şi presiunea de 3—4 atmosfere. În aceste condiţii, bauxita este trecută în hidroxo-aluminat de sodiu $Na[Al(OH)_4]$, care este solubil şi care prin filtrare poate fi separat de impurităţi. Prin diluare cu apă, hidroxo-aluminatul hidrolizează, dînd naştere hidroxidului de aluminiu şi hidroxidului de sodiu :

$$Na[Al(OH)_4] = NaOH + Al(OH)_3$$

Hidroxidul de aluminiu se separă prin filtrare, după care este calcinat la 1 100°, dînd naştere trioxidului de aluminiu, conform reacţiei:

$$2\ Al(OH)_3 = Al_2O_3 + 3\ H_2O$$

Trioxidul de aluminiu, astfel obţinut, este trecut în cuptoare electrice, cu electrozi de cărbune şi împreună cu criolitul topit ce se află în aceste cuptoare este supus electrolizei.

Adăugarea criolitului are drept scop de a scădea punctul de topire al trioxidului de aluminiu de la 2 000° la 1 000°, trioxidul de aluminiu dizolvîndu-se în criolit topit.

Aluminiul se depune la catod, iar la anod se dezvoltă oxigenul. Acesta atacă anodul (făcut tot din cărbune), din care cauză la prepararea aluminiului avem un consum mare de electrozi (la prepararea a 1 000 kg aluminiu se consumă circa 800 kg electrozi).

În cazul bauxitelor silicioase este mai avantajos folosirea *procedeului Julkovski*. Se introduce bauxita într-un cuptor înalt, împreună cu minereul de fier, cocs şi piatră de var. Prin calcinare se obţine o fontă silicioasă, iar zgura ce rămîne este formată din aluminat de calciu. După ce zgura s-a măcinat, se tratează la cald cu o soluţie de carbonat de sodiu şi hidroxid de sodiu, formîndu-se carbonat de calciu insolubil, care poate fi separat prin filtrare de hidroxo-aluminatul de sodiu ce a luat naştere, care apoi este prelucrat mai departe ca şi în procedeul precedent.

Proprietăţi fizice. Aluminiul este un metal alb-argintiu, cu densitate mică, de 2,7, tenace, ductil şi mai ales maleabil; peste 600° devine casant, este bun conducător de căldură şi electricitate. În stare topită poate dizolva cantităţi apreciabile de gaze, pe care nu le pierde prin răcire.

Proprietăţile chimice. Este un metal trivalent, care intră în reacţie cu numeroase substanţe; mai uşor însă reacţionează cînd este impur.

Aerul îl oxidează, dar atacul se opreşte la suprafaţă, oxidul format constituind o pătură protectoare foarte subţire. Din această cauză îşi pierde luciul, dar se conservă deosebit de bine în aer.

Aluminiul reduce apa la rece, dar şi aici acţiunea este limitată de pătura de oxid ce ia naştere; amalgamat, el reacţionează energic cu apa.

Aluminiul are o mare afinitate pentru oxigen, cu care formează un singur oxid:

$$4\ Al + 3\ O_2 = 2\ Al_2O_3 + 782\ kcal/mol$$

Prin combustia aluminiului, care are loc cu uşurinţă numai dacă metanul este în stare de pulbere sau de foi subţiri, se dezvoltă o cantitate foarte mare de căldură, care face ca temperatura să se ridice la circa 3 000°. Aluminiul formează un oxid amfoter, spre deosebire de bor, care dă naştere la oxizi acizi.

Din cauza afinităţii sale mari pentru oxigen, aluminiul reduce aproape toţi oxizii metalici, astfel:

$$Fe_2O_3 + 2\ Al = Al_2O_3 + 2\ Fe$$

Scanned with OKEN Scanner

Aceste reduceri au loc cu mare dezvoltare de căldură, aşa că pot fi folosite pe de o parte la obţinerea metalelor în stare topită, iar pe de altă parte la obţinerea de temperaturi ridicate, procedeul purtînd numele de *aluminotermie*. Prin aluminotermie se pot obţine o serie de metale — ca fier, mangan, crom etc. — din oxizii lor şi în acelaşi timp se pot suda unele piese (şinele de tramvai).

Cu unii metaloizi — ca halogenii şi sulful — aluminiul se combină uşor; cu azotul doar la 1 000°.

Aluminiul este solubil în acid clorhidric, cu formare de clorură de aluminiu $AlCl_3$ şi dezvoltare de hidrogen; acidul sulfuric şi acidul azotic îl atacă la cald, dînd naştere sărurilor respective. Prezintă fenomenul de pasivitate de acidul azotic concentrat şi rece; la cald este atacat şi de unii acizi organici.

Soluţiile apoase ale sărurilor de aluminiu au o reacţie acidă, din cauză că se descompun hidrolitic, punînd în libertate pe de o parte hidroxidul (sau sărurile bazice de aluminiu cu o alcalinitate foarte mică), iar pe de altă parte un acid:

$$AlCl_3 + H_2O = AlCl_2OH + HCl$$

Hidroxizii alcalini îl atacă cu uşurinţă, transformîndu-l în hidroxoaluminaţi cu anionul $[Al(OH)_4]$ şi dezvoltînd hidrogen.

Aluminiul are deci atît caractere metaloidice, cît şi metalice.

Întrebuinţări. Aluminiul poate fi întrebuinţat sub formă de pulbere, fire, foi, plăci sau sub formă de aliaje.

Sub formă de pulbere, aluminiul este utilizat ca vopsea metalică, în litografie, fotografie, pirotehnie etc., precum şi la prepararea unor amestecuri explozibile (amonali). Este utilizat de asemenea în aluminotermie.

Sub formă de fire este utilizat la confecţionarea cablurilor electrice, iar sub formă de foi la ambalajul unor alimente şi al ţigărilor. Din tablă de aluminiu se fac vase de bucătărie, cutii, aparate industriale etc.

Cu aluminiu se acoperă obiectele de fier sau oţel, spre a le feri de ruginire.

Aliajele cu aluminiu sînt foarte utilizate în industria aviatică, automobilistică şi navală. Duraluminiul este un aliaj care conţine 95% aluminiu, 4% cupru, 0,5% mangan şi 0,5% magneziu; electronul este un aliaj cu 83% aluminiu, 12% zinc, iar 5% alte metale; magnaliul are 70% aluminiu şi 30% magneziu; siluminiul este un aliaj de aluminiu cu 12 — 14% siliciu, iar bronzul de aluminiu are 90% aluminiu şi 10% cupru etc.

COMBINAŢIILE ALUMINIULUI CU HIDROGENUL ŞI HALOGENII

Hidrogenul se dizolvă în aluminiu la cald, fără a forma o hidrură; există şi ipoteza existenţei unei hidruri de aluminiu, o combinaţie care ar apărea la electroliza apei distilate între electrozi de aluminiu, hidrura de aluminiu formată la catod fiind descompusă imediat de apă.

Scanned with OKEN Scanner

Aluminiul dă naştere la halogenuri cu toţi halogenii. Importantă este clorura de aluminiu, care se obţine tratînd hidroxidul de aluminiu cu acid clorhidric :

$$Al(OH)_3 + 3HCl = AlCl_3 + 3H_2O$$

La cald, această clorură de aluminiu se transformă în trioxid de aluminiu şi acid clorhidric :

$$2AlCl_3 + 3H_2O = Al_2O_3 + 6HCl$$

Clorura de aluminiu anhidră este solidă, incoloră, cristalină, foarte higroscopică, fumegă la aer (din cauză hidrolizei), este volatilă şi fierbe la 200°. Este utilizată drept catalizator în chimia organică.

COMBINAŢIILE ALUMINIULUI CU OXIGENUL

Oxidul de aluminiu Al_2O_3, numit şi alumină. Oxidarea aluminiului este greoaie, chiar la o temperatură înaltă, datorită prezenţei unei pelicule dense de Al_2O_3 la suprafaţa aluminiului, peliculă impermeabilă pentru oxigen.

Oxidul de aluminiu poate fi obţinut industrial prin încălzirea bauxitei. La o calcinare moderată (300°), se obţine o pulbere albă, higroscopică, insolubilă în apă, dar solubilă în acizi tari. La o calcinare puternică (peste 1000°) se obţine un oxid de aluminiu ce nu mai este higroscopic, insolubil în baze sau acizi. In stare cristalizată, oxidul de aluminiu se găseşte în natură sub formă de corindon, avînd o duritate apropiată de aceea a diamantului. Varietăţile transparente — în general colorate de urmele de săruri metalice — sînt folosite ca pietre preţioase ; aşa sînt safirul, colorat în albastru de compuşii titanului, rubinul, colorat în roşu de compuşii cromului şi smaraldul oriental, colorat în verde. Corindonul care apare în cristale fine, opace, colorate de oxizii de fier, constituie şmirghelul, folosit pentru lustruirea obiectelor metalice, iar în stare pură este folosit la fabricarea creuzetelor şi a lagărelor de rubin pentru ceasornice etc.

Prin calcinarea hidroxidului de aluminiu se obţine oxidul de aluminiu, cristalizat în sistemul cubic, spre diferenţă de corindon, care este cristalizat hexagonal. Ambele aceste forme nu se dizolvă în apă, nu sînt atacate de acizi sau baze şi nu sînt descompuse de căldură, avînd o mare stabilitate. Alumina ce provine din calcinarea la temperaturi puţin ridicate este uşor solubilă, atît în acizi, cît şi în baze :

$$Al_2O_3 + 6HCl \rightleftharpoons 3H_2O + 2AlCl_3$$

$$Al_2O_3 + 2NaOH \rightleftharpoons H_2O + 2NaAlO_2$$

De aici caracterul amfoter al oxidului de aluminiu.

Cu toată stabilitatea mare a trioxidului de aluminiu, această substanță se descompune prin încălzire cu cărbune, reducîndu-se conform reacțiilor :

$$2\ Al_2O_3 + 9\ C = 6\ CO + Al_4C_3$$

$$Al_2O_3 + 3\ C + N_2 = 3\ CO + Al_2N_2$$

Această ultimă reacție este folosită pentru prepararea azoturii de aluminiu, utilizată la obținerea amoniacului și a trioxidului de aluminiu pur. Prin topire cu hidroxizi sau carbonați alcalini, oxidul de aluminiu trece în aluminați.

Oxidul de aluminiu hidratat, aluminații. În natură se găsesc trei hidroxizi de aluminiu și anume : diasporul $Al_2O_3 \cdot H_2O$, bauxita $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ și hidrargilitul $Al_2O_3 \cdot 3\ H_2O$ sau $Al(OH)_3$.

Alumina hidratată se obține tratînd o sare solubilă a aluminiului cu hidroxizi, carbonați sau sulfuri alcaline.

Hidroxidul de aluminiu este sau un precipitat gelatinos, cînd conține electroliți, sau o suspensie coloidală, cînd nu sînt prezenți electroliți în soluție. Prin încălzire, hidroxidul de aluminiu pierde treptat apa, formînd hidrați mai săraci în apă :

$$Al(OH)_3 \longrightarrow Al\begin{matrix}=O\\ \diagdown OH\end{matrix} + H_2O$$

Deci putem spune că de la ortohidroxid se ajunge la metahidroxid, care calcinat mai departe dă trioxidul de aluminiu, insolubil în apă, dar ușor solubil în acizi și în baze :

$$Al(OH)_3 + KOH = K\ [Al(OH)_4]$$

$$Al(OH)_3 + 3\ HCl = AlCl_3 + 3\ H_2O$$

Alumina hidratată are deci un caracter amfoter, dar atît caracterul bazic, cît și caracterul acid se manifestă slab, din cauză că sărurile de aluminiu și aluminații sînt hidrolizați puternic în soluție ; soluția aluminaților, mai ales, cu timpul se tulbură și depune un hidroxid cristalin :

$$KAlO_2 + 2\ H_2O = Al(OH)_3 + KOH$$

Hidroxidul de aluminiu în stare coloidală are proprietatea de a fixa materiile colorante, formînd lacuri, din care cauză aluminații sînt folosiți ca mordanți.

Aluminații se obțin prin tratarea aluminiului sau a unei sări de aluminiu cu hidroxizi alcalini în exces. În molecula aluminaților intră un număr mai mare sau mai mic de oxidrili. Astfel se cunosc ioni de ai aluminaților ce au formele :

$$[Al(OH)_4]^-,\ [Al(OH)_5]^{--},\ [Al(OH)_6]^{---}$$

cum sînt de exemplu $Na[Al(OH)_4]$, $Ca_3[Al(OH)_6]_2$ etc.

Aceştia se numesc hidroxo-aluminaţi şi ei sînt consideraţi ca săruri ale acidului metaaluminic $NaAlO_2 \cdot 2\ H_2O$, acidul nefiind însă cunoscut. Reacţia de formare a unui hidroxo-aluminat este următoarea :

$$Al(OH)_3 + NaOH = Na[Al(OH)_4]$$

Se cunosc însă şi aluminaţi anhidri, unii găsindu-se chiar în natură şi purtînd numele de spineli. Astfel se cunosc $Mg\ Al_2O_4$, $ZnAl_2O_4$ etc.

COMBINAŢIILE ALUMINIULUI CU SULFUL

Dintre combinaţiile aluminiului cu sulful, cele mai importante sînt sulfura şi sulfaţii de aluminiu, precum şi alaunii.

Sulfura de aluminiu Al_2S_3 poate fi preparată prin încălzirea aluminiului cu sulful :

$$2\ Al + 3\ S = Al_2S_3$$

Ea nu poate fi obţinută la tratarea sărurilor solubile ale aluminiului cu sulfura de amoniu, întrucît sulfura de aluminiu ce ia naştere hidrolizează imediat cu apa :

$$Al_2S_3 + 6\ H_2O = 2\ Al(OH)_3 + 3\ H_2S\uparrow$$

Sulfatul de aluminiu $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$ se obţine tratînd oxidul de aluminiu sau hidroxidul de aluminiu cu acid sulfuric, la temperatura de 100°. În industrie se tratează caolinul cu acidul sulfuric la fierbere. Sulfatul de aluminiu este un corp solid, cristalizat, foarte solubil în apă.

Sulfatul de aluminiu cristalizează în sistemul cubic, sub formă de foiţe higroscopice ; el hidrolizează cu apa, soluţia avînd o reacţie acidă :

$$Al_2(SO_4)_3 + 6\ H_2O \rightleftharpoons 2\ Al(OH)_3 + 3\ H_2SO_4$$

Este izomorf cu sulfaţii alcalini. Din această cauză, dacă luăm o soluţie concentrată şi caldă de sulfat de aluminiu şi una de sulfat de potasiu şi le vom pune la un loc, prin evaporare vor cristaliza împreună, formînd cristale de sulfat dublu de aluminiu şi potasiu sau sodiu, care poartă numele de *alauni* a căror formulă generală este :

în care : $Me^{III}(SO_4)_2X$,

Me^{III} poate fi aluminiu, fier, crom, mangan, iar
X metale alcaline.

Sulfatul dublu de aluminiu şi potasiu $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24\ H_2O$ sau $AlK(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$ este folosit — ca şi sulfatul de aluminiu — ca mordant la vopsirea fibrelor de bumbac, la tăbăcitul pielor, ca astringent, la fabricarea hîrtiei de scris, la purificarea apei etc.

Scanned with OKEN Scanner

Utilizarea alaunului drept mordant în vopsitorie se bazează pe proprietatea lui de a hidroliza cu apa, transformîndu-se în $Al(OH)_3$, care se depune în fibrele țesăturii în stare fin dispersată, adsorbind colorantul, care este puternic reținut pe fibră.

COMBINAȚIILE ALUMINIULUI CU SILICIUL

Silicații de aluminiu. Am văzut că aluminiul este foarte răspîndit în natură, mai ales ca silicați. Orto- și metasilicații nu prezintă prea mare importanță, dar există un mare număr de silicați complecși, dintre care unii, cum sînt de exemplu feldspații, formează constituienții principali ai scoarței pămîntului.

Silicații de aluminiu pot conține metale monovalente, ca litiu, sodiu, potasiu sau alte metale bivalente, ca de exemplu calciu, magneziu etc. Ei pot fi clasificați după proporția silicei și aluminei pe care o conține.

1. *Silicații hexasilicici* cu formula generală $6SiO_2.Al_2O_3 \cdot Me_2O$, în care Me este un metal alcalin. Ei conțin în molecula lor un exces de silice față de oxizii metalici și sînt reprezentați în natură prin grupa importantă a feldspaților (vezi combinațiile siliciului).

2. *Silicații tetrasilicici sau zeoliții* sînt silicați hidratați de aluminiu și baze alcaline sau alcalino-pămîntoase (nu însă și de magneziu). Au formula generală $4\,SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot Me_2O \cdot 6H_2O$ sau $4\,SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot MeO \cdot 6H_2O$.

Au proprietatea de a se deshidrata cu ușurință cînt sînt încălziți moderat; pierzînd apa treptat, ei își păstrează forma cristalină, căpătînd însă o structură poroasă, care-i face să capete proprietăți adsorbante.

O altă particularitate a zeoliților este ușurința cu care ei își pot schimba metalul alcalin sau alcalino-pămîntos pe care-l conțin; așa de exemplu, dacă punem analcimul $4SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot Na_2O \cdot 2H_2O$ în contact cu o soluție de clorură de calciu, sodiul este înlocuit cu calciu. Tratînd produsul obținut cu clorură de sodiu în soluție concentrată, se obține din nou analcimul. Din cauza acestei proprietăți, zeoliții pot fi folosiți pentru a scoate sărurile de calciu din apele dure; în acest scop se folosesc mai ales zeoliții artificiali numiți permutiți, care se prepară topind silicatul de aluminiu cu un silicat alcalin sau alcalino-pămîntos.

3. *Silicații trisilicici*, cu formula generală $3SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot nMe_2O$, în care Me este un metal alcalin, sau $3SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot MeO$, în care Me este calciu sau magneziu. În această grupă intră micele, despre care am mai vorbit.

4. *Silicații disilicici* cuprind anortitul $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot CaO$ și mai ales argilele, a căror formă pură este caolinul $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O$. Argilele care conțin calcar dau naștere la marne.

Silicații de aluminiu, care se găsesc în natură, au o foarte mare importanță tehnică: caolinul la fabricarea porțelanurilor, argilele în ceramică, zeoliții la îndepărtarea durității apei, micele ca material izolant etc.

Un alt silicat natural, utilizat în vopsitorie, este ultramarinul $Na_{10}Al_6Si_6O_{24}S_4$. Acesta se poate obține și sintetic, prin calcinarea caolinului

cu carbonat de sodiu, sulfat de sodiu, sulf şi cărbune amorf, în care caz se obţin culori diferite : albastru, verde, violet, roşu. Ultramarinul este considerat ca o piatră semipreţioasă.

SUBGRUPA SCANDIU, YTRIU, LANTAN ŞI ACTINIU

Stare naturală şi preparare. Scandiul se găseşte în natură ca thortveitit $Sc_2[Si_2O_7]$, oxid de scandiu etc. şi se prepară prin electroliza clorurii de scandiu.

Ytriul se găseşte în cantităţi foarte mici în monazit, gadolinit, samarkit etc. Se obţine prin reducerea oxidului de ytriu cu vapori de potasiu sau prin electroliza clorurii de ytriu.

Lantanul se găseşte în nisipurile monazitice; se obţine prin electroliza clorurii de lantan topite.

Actiniul se găseşte împreună cu radiul şi poloniul în pechblendă şi este un produs de dezintegrare radioactivă, el însuşi fiind radioactiv.

Proprietăţi fizice şi chimice. Scandiul prezintă două modificări alotropice cristalizate şi anume una în sistemul cubic şi alta în cel hexagonal. Proprietăţile fizice ale ytriului au fost puţin studiate şi valorile găsite diferă mult între ele. Se ştie că prin păstrare, ytriul ca şi lantanul se închid la culoare, chiar în vid. Închiderea la culoare a ytriului şi lantanului în timp este mult mai înceată la întuneric decît la lumină. Şi în cazul lantanului proprietăţile fizice nu au fost stabilite cu precizie. Se ştie totuşi că lantanul prezintă două modificări alotropice, una fiind stabilă între —190 şi 152°, iar alta peste 352° ; între 152 şi 352° există ambele modificări alotropice. Lantanul pur este maleabil şi ductil, mai dur decît staniul şi mai bun conducător de electricitate decît mercurul.

Aceste elemente conţin doi electroni în stratul exterior al atomului, în stratul precedent ele avînd cîte nouă electroni.

Proprietăţile chimice ale acestor elemente sînt foarte apropiate de cele ale pămînturilor rare şi se aseamănă atît cu proprietăţile aluminiului, cît şi cu cele ale elementelor alcalino-pămîntoase. Ele sînt trivalente în combinaţii.

În aer uscat se oxidează la suprafaţă, iar în aer umed trec în hidroxizi de forma $Me(OH)_3$; cu metalele dau aliaje, cu hidrogenul dau hidruri. Descompun apa şi reacţionează uşor cu acizii diluaţi şi cu metaloizii. Bazicitatea hidroxizilor creşte de la scandiu la lantan. Hidroxizii de scandiu şi de ytriu nu sînt solubili în exces de hidroxizi alcalini şi deci nu au caracter amfoter, ci numai caracter bazic. Azotaţii, oxalaţii şi carbonaţii acestor elemente prin încălzire trec în oxizi, asemănîndu-se astfel cu metalele alcalino-pămîntoase. Stabilitatea termică creşte de la scandiu la lantan.

Proprietăţile fizice şi chimice ale actiniului sînt foarte asemănătoare celor ale lantanului.

Întrebuinţările acestor elemente sînt puţin numeroase pînă în prezent. Ele ca şi sărurile lor se folosesc la obţinerea sticlei colorate, a sticlelor speciale, la impermeabilizarea ţesăturilor, iar lantanul este folosit la obţinerea aliajului numit misch-metal, din care se fac pietrele pentru brichete.

Scanned with OKEN Scanner

ELEMENTELE DIN GRUPA a II-a A SISTEMULUI PERIODIC

Tabelul 51

Elementul	Simbolul	Nr. de ordine	Greutatea atomică	Punctul de topire	Punctul de fierbere	Valența
Beriliu . .	Be	4	9,02	1 285	2 970	II
Magneziu .	Mg	12	24,32	650	1 100	II
Calciu . . .	Ca	20	40,08	845	1 439	II
Stronțiu . .	Sr	38	87,63	757	1 366	II
Bariu . . .	Ba	56	137,36	710	1 696	II
Radiu . . .	Ra	88	226,05	circa 700	—	II

Considerații generale. Grupa a II-a a sistemului periodic se deosebește de celelalte grupe studiate pînă acum prin faptul că structura stratului electronic periferic al atomilor tuturor elementelor, care fac parte din ea, este aceeași (doi electroni pe ultima orbită). Prezența numai a doi electroni în stratul exterior al tuturor atomilor elementelor acestei grupe indică absența totală a unei tendințe de a capta electroni; dimpotrivă, cedarea acestora cu formarea de ioni maximum bivalenți pozitivi are loc cu destulă ușurință.

Ca și în cazul perechii bor-siliciu, beriliul se aseamănă în multe privințe cu cel de al doilea element al grupei vecine, aluminiul.

Aceste elemente formează grupa metalelor alcalino-pămîntoase, denumirea referindu-se mai ales la calciu, stronțiu și bariu. Această denumire provine din aceea că hidroxizii de calciu, stronțiu și bariu sînt baze puternice, iar oxizii acestora se aseamănă întrucîtva cu oxizii grupei a III-a, grupă ce poartă numele de grupa elementelor pămîntoase.

BERILIUL Be

Stare naturală și preparare. Este puțin răspîndit în natură, găsindu-se numai sub formă de combinații, ca silicatul dublu de aluminiu și beriliu $Be_3Al_2(SiO_3)_6$, denumit și beril, fenacitul $2BeO.SiO_2$, crisoberiliul $Al_2O_3.BeO$ etc. Calitățile de beril sînt transparente și constituie pietre prețioase, denumite smaragde, acvamarine, fenacite etc.

Se prepară prin electroliza clorurii de beriliu topită.

Proprietăți fizice și chimice. Beriliul este un metal alb, care se acoperă ușor cu un strat de oxid. Se cunosc două modificări alotropice, una stabilă sub 630°, cristalizată hexagonal, iar alta stabilă peste 630°, a cărei structură nu este încă cunoscută precis. Are o densitate foarte mică și este foarte dur. Plăcile subțiri de beriliu lasă să treacă ușor razele X, din care cauză beriliul servește la confecționarea de piese pentru tuburile Röntgen.

Încălzit în aer, beriliul arde, dînd oxidul de beriliu BeO, reacția avînd loc cu dezvoltare mare de căldură și lumină. Oxidul de beriliu este o combinație foarte stabilă; nu este redus de hidrogen, sodiu, pota-

Scanned with OKEN Scanner

siu, magneziu sau aluminiu, nici la temperaturi foarte mari. La fel de energic se combină cu halogenii, sulful şi azotul. Combinarea directă între beriliu şi hidrogen nu are loc nici la 1 000° şi deci existenţa hidrurii de beriliu este pînă în prezent nesigură.

Apa nu atacă de loc beriliul, cu acizii însă reacţionează uşor, punînd în libertate hidrogen. Beriliul se dizolvă în alcalii, formînd berilaţi, în care beriliul joacă rolul de metaloid, conform reacţiei :

$$Be + 2NaOH = Na_2BeO_2 + H_2$$

Berilaţii hidrolizează puternic cu apa, dînd hidroxidul de beriliu $Be(OH)_2$.

La cald, beriliul metalic reduce boraţii, fosfaţii şi silicaţii în elementele respective, el trecînd în oxid. La temperaturi înalte şi în vid el poate reduce chiar oxizii greu reductibili, ca oxidul de bariu sau oxidul de magneziu.

În genere, sărurile de beriliu sînt solubile în apă, ionul beriliu Be^{++} fiind incolor şi imprimînd soluţiilor un gust dulceag, de unde şi numele de gluciniu ce se mai dă beriliului.

Întrebuinţări. Beriliul este mult întrebuinţat la îmbunătăţirea calităţilor aliajelor, mai ales a celor cu aluminiu, cupru sau nichel. Bronzurile de beriliu, făcute din cupru şi beriliu, au duritate ridicată, conductibilitate termică mare şi sînt rezistente la coroziune.

Beriliul pur este folosit în tuburile de raze X şi în acustică, datorită marii sale permeabilităţi pentru raze X şi vitezei mari cu care se propagă sunetul în beriliu. Aliajele nichel—beriliu sînt folosite la fabricarea arcurilor inoxidabile şi a instrumentelor chirurgicale etc.

Sărurile de beriliu sînt folosite la fabricarea becurilor electrice, iar oxidul de beriliu drept catalizator sau la obţinerea creuzetelor refractare.

MAGNEZIUL Mg

Stare naturală. Magneziul este răspîndit în natură ; el intră în alcătuirea scoarţei terestre într-o proprţie de 2,4%, sub formă de cloruri — cum este carnalita $MgCl_2.KCl.6H_2O$ — sau carbonaţi — cum sînt magnezita $MgCO_3$ şi dolomita $MgCO_3.CaCO_3$ — sau silicaţi — cum sînt serpentina $2SiO_2.3MgO.H_2O$, talcul $4SiO_2.3MgO.H_2O$, azbestul etc. — sau de sulfaţi cum este kiserita $MgO_4.H_2O$, care se găseşte în apa mărilor şi în unele izvoare minerale. Magneziul se află şi în clorofila plantelor pînă la 2%, precum şi în sol.

Preparare. Magneziul metalic se obţine prin electroliza clorurii de magneziu topite sau a carnalitei deshidratate şi topite.

Proprietăţi fizice. Proaspăt tăiat, magneziul are luciu şi este alb argintiu ; se oxidează însă repede în aer, luînd un aspect mat-cenuşiu. Este un metal uşor, cu densitatea 1,74, maleabil şi puţin tenace.

Proprietăţi chimice. Magneziul este un metal bivalent, care în aer uscat nu se oxidează ; în aer umed se acoperă cu o pătură protec-

toare de oxid de magneziu, insolubilă în apă rece care cu timpul trece parţial în carbonat bazic de magneziu.

Cea mai remarcabilă proprietate a sa este afinitatea pentru oxigen. Formarea unei molecule-gram (căldura de formare) de oxid de magneziu eliberează 143 kcal/mol.

Magneziul încălzit în oxigen arde cu o flacără foarte bogată în radiaţii ultraviolete, care este folosită în fotografie. Produsul principal al combustiei este oxidul de magneziu MgO, numit şi magnezie.

Magneziul constituie un reducător puternic, putînd reduce compuşi oxigenaţi, chiar foarte stabili, cum sînt de exemplu bioxidul sau oxidul de carbon, silicea, anhidrida borică etc. În genere, magneziul poate reduce cu uşurinţă la cald oxizii, hidroxizii şi carbonaţii metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase. De asemenea, el descompune apa la cald, dînd oxid de magneziu, puţin solubil în apă.

Magneziul se combină, la cald, cu clorul, bromul şi iodul. La o temperatură mai ridicată se combină cu azotul, dînd azotura de magneziu Mg_3N_2, care este descompusă foarte uşor de apă, cu dezvoltare de amoniac conform reacţiei :

$$Mg_3N_2 + 6H_2O = 3Mg(OH)_2 + 2NH_3$$

Magneziul descompune acizii diluaţi, cu dezvoltare de hidrogen :

$$Mg + 2HCl = MgCl_2 + H_2$$

Nu reacţionează cu acidul sulfuric concentrat şi cu acidul fluorhidric.

O importantă proprietate a magneziului este aceea de a da, în mediul eteric, compuşi de adiţie, cu derivaţii halogenaţi ai hidrocarburilor saturate şi benzenice :

$$C_nH_pBr + Mg = C_nH_pMgBr$$

Aceşti derivaţi organo-magnezieni sînt foarte mult folosiţi în chimia organică, în sinteze şi în alte reacţii.

Spre deosebire de beriliu, magneziul nu reacţionează cu bazele puternice.

În seria tensiunilor[1], magneziul este mult în stînga hidrogenului ; cu toate acestea el nu descompune apa la rece din cauza insolubilităţii oxidului de magneziu de la suprafaţa sa.

Întrebuinţări. În stare de pulberi sau benzi fine, magneziul este folosit în fotografie, în pirotehnie şi în metalurgie, din cauza proprietăţilor sale reducătoare.

---

[1] Seria tensiunilor constituie aşezarea elementelor unele după altele, în raport cu scăderea activităţii chimice şi cu scăderea capacităţii atomilor de a accepta electroni. Pentru unele metale importante ea se prezintă astfel :

Scăderea activităţii chimice a atomilor →

Na, Ca, Al, Mn, Zn, Fe, Ni, Sn, Pb, H_2, Cu, Hg, Ag, Au

← Scăderea capacităţii ionilor de a accepta electroni

În ultimii ani a fost folosit foarte mult sub formă de aliaje, în metalurgia metalelor uşoare, mai ales în aviaţie; aşa avem magnaliul, aliaj de aluminiu şi magneziu — electronul — aliaj de aluminiu cu magneziu, zinc, mangan, siliciu etc. — aceste aliaje avînd o densitate mică şi o duritate mare.

Sărurile de magneziu se găsesc în cantităţi mici în solul arabil şi ele intră în constituţia clorofilei plantelor; deci magneziul este un element indispensabil dezvoltării plantelor.

COMBINAŢIILE MAGNEZIULUI CU HIDROGENUL ŞI OXIGENUL

Hidrogenul are proprietatea de a se dizolva în magneziu ca şi în aliajele cu bază de magneziu (20 cm^3 în 100 g metal la presiunea atmosferică). Este posibilă o hidrură de magneziu, stabilă numai pînă la 280°.

Oxidul de magneziu MgO se găseşte în natură, sub numele de periclas. Ia naştere prin arderea magneziului în aer.

Industrial se obţine prin calcinarea carbonatului de magneziu sau a carbonatului bazic de magneziu $3MgCO_3.Mg(OH)_2.3H_2O$. Este o pulbere albă care, supusă la temperaturi înalte, devine compactă şi este folosită la fabricarea cărămizilor pentru cuptoarele industriale; este un oxid stabil, care se reduce cu carbon la 2 030°, conform reacţiei:

$$MgO + C \rightleftharpoons CO + Mg$$

Reacţia fiind reversibilă, se lucrează în vid.

Cînd reacţia are loc la temperaturi foarte înalte, ea se petrece spre dreapta, iar la temperaturi joase, spre stînga. Reducerea oxidului de magneziu cu cărbune la 1 950° are loc foarte lent, spre a deveni sensibilă la 2 030°. Oxidul de magneziu este redus mai energic de carburi decît de carbonul pur.

Oxidul de magneziu poate fi redus şi de vaporii de potasiu, prin trecerea acestora peste magneziu, la roşu. Nu este redus de aluminiu, ci dimpotrivă, alumina este redusă de magneziu la cald.

Oxidul de magneziu este cu atît mai puţin solubil în apă, cu cît temperatura de calcinare a fost mai ridicată; slab calcinat este solubil în apă, soluţia prezentînd un caracter slab alcalin, datorită hidroxidului de magneziu format.

Oxidul de magneziu are o densitatea foarte mică şi aceasta diferă în funcţie de temperatura la care a fost calcinat. Calcinat la 300°, densitatea oxidului de magneziu este de 3,654 g/cm^3, în timp ce oxidul de magneziu comun are densitatea cuprinsă între 3,07 şi 3,2 g/cm^3. Se topeşte la 2 800° şi fierbe la 3 600°. Pînă la 800° nu conduce curentul electric.

Oxidul de magneziu este folosit în medicină, purtînd numele de „magnezia usta"; calcinat peste 1 200° este folosit în tehnică, purtînd numele de „magnezia calcinata".

Scanned with OKEN Scanner

Oxidul de magneziu este folosit și la fabricarea creuzetelor, a țevilor și a cărămizilor refractare. Amestecat cu 30% clorură de magneziu se obține cimentul Sorel (cimentul de magnezie), care este o masă albă, dură, ce se poate lustrui și care face priză cu apa în 2—3 ore. Este utilizat la confecționarea plăcilor de xilolit (petru dușumele), a pietrelor de moară sau polizor, ca izolator termic etc.

Hidroxidul de magneziu $Mg(OH)_2$ este greu solubil în apă. Ia naștere prin tratarea sărurilor de magneziu cu hidroxizi alcalini:

$$MgSO_4 + 2KOH = K_2SO_4 + Mg(OH)_2$$

Cu hidroxidul de amoniu reacția este reversibilă

$$MgCl_2 + 2NH_4OH \rightleftharpoons 2NH_4Cl + Mg(OH)_2$$

In prezența clorurii de amoniu precipitarea nu are loc.

Hidroxidul de magneziu este o bază de tărie mijlocie, sărurile de magneziu sînt ionizate puternic, dar nu sînt hidrolizate, soluțiile lor prezentînd în general o reacție neutră. Spre deosebire de hidroxidul de beriliu, hidroxidul de magneziu are numai proprietăți bazice.

COMBINAȚIILE MAGNEZIULUI CU HALOGENII

Dintre aceste combinații, cea mai importantă este *clorura de magneziu* $MgCl_2$. Carnalita, supusă acțiunii apei supraîncălzite se descompune în clorură de potasiu, care cristalizează prin răcire, și clorură de magneziu, care rămîne în soluție, dar poate și ea cristaliza prin concentrarea soluției, sub forma unui hidrat $MgCl_2.6H_2O$ stabil la temperatura ordinară.

Clorura de magneziu este higroscopică, formînd cu apa mai mulți hidrați; este solubilă în apă, dînd soluții neutre.

Pentru a obține clorură de magneziu anhidră se prepară clorură dublă de magneziu și amoniu, cristalizată. Aceasta este apoi uscată și în sfîrșit calcinată; prin calcinare clorura de amoniu sublimă și rămîne clorura de magneziu anhidră. Clorura de magneziu este delicvescentă. La temperaturi înalte, clorura de magneziu suferă o hidroliză, trecînd în oxiclorură și apoi în oxid de magneziu:

$$MgCl_2 + H_2O \rightleftharpoons MgClOH + HCl$$

$$MgClOH \rightleftharpoons MgO + HCl$$

Oxiclorura de magneziu este folosită la prepararea acidului clorhidric; soluții concentrate de clorură de magneziu, amestecate cu oxid de magneziu în pulbere, dau naștere, după cum am văzut, cimentului Sorel. Clorura de magneziu mai este folosită în industria textilă, la impregnarea țesăturilor, a lemnului și în medicină.

Se cunosc și celelalte halogenuri de magneziu, dintre care iodura de magneziu MgI_2 este utilizată în medicină.

Scanned with OKEN Scanner

Alte combinații importante ale magneziului sînt sulfatul, carbonatul și silicații de magneziu.

Sulfatul de magneziu $MgSO_4$ se găsește în natură mai ales în apa mărilor și în unele ape minerale.

Se prepară tratînd dolomita cu acid sulfuric, conform reacției:

$$MgCa(CO_3)_2 + 2H_2SO_4 = 2CO_2 + MgSO_4 + CaSO_4 + 2H_2O$$

Sulfatul de calciu greu solubil se separă, iar sulfatul de magneziu se obține din soluție, prin cristalizare.

El formează mai mulți hidrați, dintre care mai importanți sînt: kiserita (monohidratul) $MgSO_4.H_2O$ și sarea amară (heptahidratul) $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, folosite în medicină. Acești hidrați, încălziți la 240°, pierd apa, dînd naștere sulfatului de magneziu anhidru.

Sulfatul de magneziu formează cu sulfații alcalini sulfați dubli, care cristalizează cu șase molecule de apă.

Spre deosebire de ceilalți sulfați din grupa metalelor alcalino-pămîntoase, sulfatul de magneziu este ușor solubil în apă; prin această proprietate magneziul se apropie de zinc.

Pe lîngă întrebuințarea sării amare în medicină drept purgativ, sulfatul de magneziu mai este întrebuințat în industria textilă și a hîrtiei.

Carbonatul de magneziu $MgCO_3$ se găsește în natură fie liber, ca magnezită $MgCO_3$, fie în cantități mari, sub formă de dolomită care este un carbonat dublu de calciu și magneziu $MgCO_3.CaCO_3$.

Se poate prepara dintr-o soluție de clorură sau de sulfat de magneziu tratată cu carbonat de sodiu, în cantități echimoleculare. Se separă ca un precipitat alb, voluminos, de compoziția $MgCO_3.3H_2O$. În exces de carbonat acalin trece în carbonat bazic de magneziu $3MgCO_3.Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$, care poartă numele de magnezie albă.

Carbonatul de magneziu prezintă analogii cu carbonatul de calciu; este solubil în apa care conține bioxid de carbon, dînd naștere carbonatului acid de magneziu:

$$MgCO_3 + CO_2 + H_2O = Mg(HCO_3)_2$$

De asemenea, suferă o disociere termică analogă disocierii carbonatului de calciu, aceasta avînd însă loc la o tempeatură mai scăzută (se disociază complet la 500°):

$$MgCO_3 \rightleftharpoons MgO + CO_2$$

Sub formă de dolomit este întrebuințat ca material refractar bazic în cuptoarele industriale. Mai este folosit la obținerea sulfatului de magneziu, în medicină, cosmetică și ca material de umplere la cauciuc, hîrtie coloranți etc.

Silicații de magneziu care se găsesc în natură au importanță industrială. Aceștia sînt talcul $3MgO.4SiO_2.H_2O$ și azbestul $CaO.3MgO.4SiO_2$.

Talcul este de culoare albă, unsuros la pipăit și moale ca ceara. Se topește foarte greu și este foarte puțin dur (are numărul 1 în scara durității a lui Mohs).

Scanned with OKEN Scanner

Azbestul se găseşte în natură sub forma unor fire lungi fiind foarte rezistent la căldură, topindu-se la temperaturi mari, ceea ce-l face să fie utilizat drept material termoizolant.

În natură există şi spumă de mare sau piatră ponce, care este un silicat de magneziu hidratat; ea este poroasă, unsuroasă la pipăit, uşoară (pluteşte pe apă), fiind utilizată la şlefuirea obiectelor de lemn şi de fildeş.

CALCIU Ca, STRONŢIU Sr, BARIU Ba, RADIU Ra

Stare naturală. Calciul intră în constituţia scoarţei terestre în proporţie de circa 3,25%, găsindu-se sub formă de: carbonaţi (calcar, marmoră, cretă etc.), feldspaţi (anortit, labradorit), sulfaţi (gips), fosfaţi (fosforit şi apatit) şi ca sulfaţi şi bicarbonaţi în toate apele naturale. El intră în constituţia organismului animal şi vegetal.

Stronţiul se află în natură în cantităţi mici (0,008%), ca stronţianţită ($SrCO_3$) şi celestină $SrSO_4$.

Bariul este ceva mai răspîndit decît stronţiul, găsindu-se mai ales ca baritină $BaSO_4$ şi witerit $BaCO_3$.

Radiu este cel mai rar element de pe pămînt, el se află în proporţii foarte mici în minereurile de uraniu, ca de exemplu în pechblendă, precum şi în apele unor sonde. O tonă de pechblendă conţine 0,14 g radiu.

Preparare. Aceste metale se obţin prin electroliza clorurilor sau fluorurilor topite. Mai pot fi obţinute prin reducerea oxidului respectiv cu aluminiu sau cu metale alcaline.

Proprietăţi fizice. Sînt metale albe şi lucioase — cînd sînt proaspăt tăiate — sînt mai dure decît metalele alcaline (calciul fiind mai dur decît stronţiul şi bariul), reacţionează mai greu cu apa şi se topesc între 700 şi 960°. Se oxidează repede la suprafaţă, căpătînd o culoare cenuşie şi un aspect mat. Sînt metale maleabile şi plastice, prezentînd diferite modificări alotropice.

Calciul colorează flacăra unui bec Bunsen în roşu-cărămiziu, stronţiul în roşu-carmin, bariul în galben-verzui, iar radiul în roşu. Primele trei sînt elemente uşoare, iar radiul este un element greu.

Radiul prin şedere la aer se înnegreşte, din cauza formării la suprafaţa lui a unei nitruri. Radiul este un element radioactiv. Dezintegrarea unui gram de radiu este însoţită de o degajare de energie, care continuă timp de 2 500 de ani. Cantitatea de energie pe care o degajă 1 g radiu în acest timp este de 250 000 de ori mai mare decît energia degajată la arderea unui gram de carbon, din care cauză el provoacă la distanţă fosforescenţă, ionizează aerul, descarcă corpurile încărcate electric etc. Radiaţiile radiului pot trece prin diferite obiecte.

Proprietăţi chimice. Aceste metale se oxidează în aer, acoperindu-se la suprafaţă cu un strat gălbui de oxid protector şi în mai mică măsură de peroxid sau azoturâ.

Descompun apa încet la rece (mult mai repede la cald), conform reacţiei:

$$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2$$

Descompun apa cu atît mai violent, cu cît numărul de ordine al elementului este mai mare. Deplasează hidrogenul din acizi, formînd sarea respectivă şi se combină cu el, dînd hidrura respectivă. În hidruri, hidrogenul este încărcat negativ: hidrurile descompun apa, conform reacţiei:

$$CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2$$

Reacţionează cu oxigenul, formînd oxizii respectivi.

Se combină cu halogenii şi cu azotul, dînd halogenura sau azotura respectivă. Aceste azoturi sînt descompuse de apă, cu formare de amoniac.

$$Ca_3N_2 + 6H_2O = 3\ Ca(OH)_2 + 2NH_3$$

Metalele alcalino-pămîntoase reduc la cald aproape toţi oxizii metalelor, iar sărurile lor, în majoritate, sînt insolubile.

Din punct de vedere al reactivităţii chimice, bariul este mai activ decît calciul şi stronţiul, iar radiul se aseamănă foarte mult cu bariul în ceea ce priveşte proprietăţile chimice. În combinaţii sînt totdeauna bivalente.

Întrebuinţări. Calciul este folosit la rafinarea unor oţeluri, la fabricarea hidrurii de calciu şi a alcoolului absolut. De asemenea, calciul intră în compoziţia unor aliaje din care se fac lagărele; aliat cu plumbul măreşte duritatea acestuia. Calciul este utilizat la reducerea oxizilor de zirconiu, titan etc.

Sărurile volatile de stronţiu şi de bariu sînt folosite în pirotehnie, la prepararea focurilor bengale roşii şi verzi. Stronţiul nu este întrebuinţat la obţinerea de aliaje. Bariul aliat cu plumbul este utilizat în tipografie.

COMBINAŢIILE CALCIULUI, STRONŢIULUI ŞI BARIULUI CU OXIGENUL

Oxidul de calciu se poate obţine prin încălzirea carbonatului de calciu la 1 000° în cuptoare bine ventilate:

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$$

Este o substanţă albă, amorfă, care se volatilizează la 3 500°, fără să se descompună. Poate fi descompus cu ajutorul carbonului, la o temperatură de peste 1 600°:

$$CaO + 3C = CaC_2 + CO$$

Carbura de calciu astfel obţinută este importantă din punct de vedere industrial; ea serveşte la prepararea acetilenei şi a cianamidei de calciu; în acelaşi timp, ea constituie un reducător energic, deoarece atît carbonul cît şi calciul au mare afinitate pentru oxigen.

Oxidul de calciu, denumit şi var nestins, se combină uşor cu apa, cu dezvoltare mare de căldură dînd hidroxidul de calciu, numit şi var stins

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

Scanned with OKEN Scanner

Această operație poartă numele de „stingerea varului".

Oxidul de calciu este folosit la obținerea varului stins, pentru facerea tencuielilor și a zugrăvelilor; se mai folosește și ca material refractar.

Oxidul de stronțiu și oxidul de bariu se prepară la fel și au proprietăți asemănătoare cu oxidul de calciu — caracterul bazic al acestor oxizi crescînd de la calciu la bariu. La fel crește și solubilitatea lor în apă. Oxidul de stronțiu se topește la 243°, iar cel de bariu la 1 923°, deci aceștia se topesc la temperaturi mai joase decît oxidul de calciu.

Oxidul de bariu poate fi obținut prin încălzirea azotatului de bariu la 250°:

$$2Ba(NO_3)_2 = 2BaO + 4NO_2 + O_2$$

Oxidul de bariu este folosit la uscarea gazelor, iar oxidul de stronțiu în industria zahărului.

Se cunosc și oxizi de formă peroxidică. Dintre aceștia numai peroxidul de bariu prezintă importanță industrială.

Peroxidul de bariu BaO_2 se obține trecînd un curent de aer uscat, lipsit de bioxid de carbon, peste oxid de bariu, la 500°, reacția fiind reversibilă și ea depinzînd de presiune, cum s-a arătat la oxigen:

$$2BaO + O_2 \rightleftharpoons 2BaO_2$$

Peroxidul de bariu tratat cu acizi dă apă oxigenată:

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2$$

Este utilizat la prepararea apei oxigenate, la decolorarea fibrelor, a pieilor etc.

Hidroxidul de calciu $Ca(OH)_2$ sau varul stins, obținut cum am văzut, prin tratarea oxidului de calciu cu apă, este o pulbere albă, puțin solubilă în apă; 1l apă la 0° dizolvă circa 1,3 g oxid de calciu; această soluție constituie „apa de var". Suspensia în apă poartă numele de „lapte de var".

Hidroxidul de calciu se descompune la cald, pierzînd apa:

$$Ca(OH)_2 = CaO + H_2O$$

Din soluție, hidroxidul de calciu cristalizează cu o moleculă de apă de cristalizare $Ca(OH)_2.H_2O$; ceilalți hidroxizi alcalino-pămîntoși cristalizează cu opt molecule de apă, adică:

$$Sr(OH)_2.8H_2O \text{ și } Ba(OH)_2.8H_2O$$

Hidroxidul de calciu absoarbe bioxidul de carbon din atmosferă, formînd carbonatul de calciu:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$$

Pe această proprietate se bazează folosirea varului stins în construcții și anume la fabricarea mortarului. Hidroxidul de calciu din mortar,

absorbind bioxidul de carbon din atmosferă, se transformă în carbonat de calciu. Apa de var chiar se tulbură în aer, datorită formării carbonatului de calciu, insolubil.

Este o bază puternică, folosită mult în construcții, în industria zahărului, la tăbăcitul pielor, la prepararea sodei și potasei caustice, în agricultură ca amendament și la fabricarea cimentului.

Hidroxidul de bariu $Ba(OH)_2$ se prepară prin hidroliza sulfurii de bariu cu apă fierbinte, conform reacției:

$$BaS + 2H_2O = Ba(OH)_2 + H_2S$$

Este o pulbere albă, amorfă, dînd prin dizolvare în apă apa de barită, folosită în laboratoare ca reactiv.

SĂRURILE MAI IMPORTANTE ALE CALCIULUI, STRONȚIULUI ȘI BARIULUI

Oxizii și hidroxizii metalelor alcalino-pămîntoase dau cu acizi săruri. Aceste săruri sînt solubile în apă, cu excepția fluorurilor, sulfaților, carbonaților și fosfaților. Sărurile de calciu și de stronțiu nu sînt toxice; sărurile de bariu solubile sînt foarte otrăvitoare.

Halogenurile cele mai importante sînt fluorura de calciu CaF_2, clorura de calciu $CaCl_2$, clorura de var $CaOCl_2$ și clorura de bariu $BaCl_2$.

Fluorura de calciu CaF_2 se găsește și în natură, ca fluorină, precum și în smaltul dinților. Este utilizată la obținerea acidului fluorhidric, la păstrarea pietrelor de construcție și ca fondant (adăugată metalelor înlesnește topirea acestora). Cu ea se fac aparate optice, transparente la razele ultraviolete.

Clorura de calciu $CaCl_2$ se prepară prin tratarea carbonatului de calciu cu acid clorhidric:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

Este o substanță solidă, albă, delicvescentă. Cristalizează cu șase molecule de apă de cristalizare și la încălzire se dizolvă în apa ei de cristalizare, pe care o pierde la 260°, dînd o masă poroasă. Este utilizată la uscarea gazelor. Soluțiile de clorură de calciu sînt folosite la menținerea de temperaturi constante.

Clorura de var $CaOCl_2$ se prepară din var nestins, tratat cu clor. Are proprietatea de a pune cu ușurință oxigenul în libertate; este utilizată ca dezinfectant, ca substanță înălbitoare, împotriva iperitei etc.

Clorura de bariu $BaCl_2$ cristalizează cu două molecule de apă și se prepară tratînd sulfura de bariu cu acid clorhidric:

$$BaS + 2HCl = BaCl_2 + H_2S$$

Este întrebuințată în chimia analitică și în agricultură, la combaterea dăunătorilor.

Sulfatul de calciu se găsește în natură sub două forme: gips $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ și anhidrit $CaSO_4$.

Scanned with OKEN Scanner

Gipsul încălzit la 180° pierde o parte din apa sa de cristalizare, transformîndu-se în ipsos $2CaSO_4.H_2O$; pe la 250°, el se transformă în anhidrit.

Sub formă de pulbere, ipsosul şi anhidritul absorb apa, transformîndu-se din nou în gips $CaSO_4.2H_2O$.

Ipsosul este utilizat la facerea tencuielilor, statuilor, ornamentelor etc. Amestecat cu clei ipsosul dă stucul, care imită marmura.

Dacă se încălzeşte gipsul între 300 şi 600°, se obţine un aşa-numit ipsos mort sau ipsos ars, care nu mai face priză cu apa (adică nu se mai întăreşte). Încălzind însă gipsul la peste 1 000°, se obţine din nou un ipsos ce face încet priză cu apa, care poartă numele de ipsos de pardoseli, utilizat la imitarea marmorei.

Sulfatul de bariu se găseşte şi în natură, purtînd numele de baritină $BaSO_4$. El ca şi sulfatul de stronţiu cristalizează fără apă de cristalizare.

Se obţine ca un produs secundar la prepararea apei oxigenate, din peroxid de bariu şi acid sulfuric:

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2$$

Practic, este insolubil în apă, fiind utilizat în vopsitorie sub numele de alb permanent sau alb fix, la fabricarea hîrtiei de fotografiat şi în medicină la examenul röntgenografic al tubului digestiv, fiind opac pentru razele X.

Carbonatul de calciu $CaCO_3$ se află în natură sub formă de calcar (piatră de var), necristalizat, constituind munţi întregi. Carbonatul de calciu cristalizat are două modificări alotropice: calcitul cristalizat în sistemul romboedric şi aragonitul cristalizat în sistemul rombic. De asemenea, se găseşte ca spat de Islanda, care este un calcit transparent, incolor, ce prezintă fenomenul de dublă refracţie şi marmoră, formată din cristale de calcit, ce au fost supuse în interiorul pămîntului la temperaturi şi presiunii mari. Creta este un carbonat de calciu de natură organică. Carbonatul de calciu amestecat cu argilă dă naştere marnei.

Carbonatul de calciu ca şi carbonaţii de stronţiu sau de bariu se descompun prin încălzire în bioxid de carbon şi oxidul respectiv, conform reacţiei:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

Disocierea termică a acestor carbonaţi este cu atît mai mare, cu cît temperatura este mai ridicată. Cînd tensiunea de disociere este egală cu o atmosferă, disocierea acestor carbonaţi devine completă. Disocierea termică completă a carbonatului de calciu are loc la 900°, cea a carbonatului de stronţiu la 1 150° şi a carbonatului de bariu la 1 350°.

Carbonatul de calciu este utilizat la obţinerea varului şi a cimentului; din marmoră se confecţionează statuile iar creta este folosită la scris şi la obţinerea chitului.

Datorită răspîndirii mari a carbonatului de calciu, sărurile lui se află aproape în toate apele naturale. Chiar carbonatul de calciu, care este insolubil în apă, poate exista în apele naturale, dacă acestea conţin

bioxid de carbon. Apele încărcate cu bioxid de carbon dizolvă carbonatul de calciu, transformîndu-l în bicarbonat de calciu, care este solubil în apă :

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2$$

Apele cu un conținut ridicat de săruri de calciu sau magneziu se numesc ape dure. Dacă duritatea unei ape este datorită bicarbonaților de calciu și de magneziu sau fier bivalent, spunem că apa are o mare duritate temporară ; aceasta din cauză că la fierberea ei, această duritate dispare prin formarea de carbonați de calciu sau din magneziu insolubili (care se depun), apa devenind astfel „moale" :

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

Cînd apa conține alte săruri de calciu sau magneziu, ca de exemplu sulfați, spunem că are o duritate permanentă mare.

Îndepărtarea durității temporare poate fi făcută prin adăugarea de hidroxid de calciu ; reacția chimică ce are loc este următoarea :

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2\ CaCO_3 + 2H_2O$$

Îndepărtarea durității permanente cu ajutorul carbonatului de sodiu are loc după reacția :

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4$$

Îndepărtarea durității permanente a apei cu ajutorul permutiților are loc printr-o reacție de schimb. Permutiții sînt silicați de aluminiu și sodiu hidratați, care se obțin topind cuarțul cu caolin și cu sodă. Dacă însemnăm cu P^{--} anionul permutitului, atunci formula permutitului de sodiu poate fi scrisă Na_2P. Trecînd apă dură peste un permutit de sodiu va avea loc următoarea reacție de schimb.

$$Ca(HCO_3)_2 + Na_2P \rightleftharpoons CaP + 2NaHCO_3$$

$$CaSO_4 + Na_2P \rightleftharpoons CaP + Na_2SO_4$$

Apele dure au un gust sălciu ; dacă sînt utilizate în cazanele cu aburi, ele formează un depozit pe pereții cazanelor — o crustă — foarte greu de îndepărtat, care poate determina explozia cazanului respectiv și cheltuirea unei cantități mari de combustibil la încălzirea cazanului.

De asemenea, apele dure utilizate în spălătorii nu au acțiune curățitoare, întrucît cu săpunul dau naștere la săpunuri de calciu, care nu fac spumă. Rufele spălate cu ape dure se usucă greu, iar carnea și legumele nu se moaie cînd sînt fierte în astfel de ape.

ELEMENTELE DIN GRUPA I-a A SISTEMULUI PERIODIC

Tabelul 52

Elementul	Simbolul	Nr. de ordine	Greutatea atomică	Punctul de		Valența
				topire	fierbere	
Litiu	Li	3	6,940	197	1 370	I
Sodiu . .	Na	11	22,997	97,8	880	I
Potasiu . . .	K	19	39,096	63,5	760	I
Rubidiu . .	Rb	37	85,48	39,0	696	I
Cesiu	Cs	55	132,91	28,5	708	I
Franciu . .	Fr	87	—	—	—	—

Elementele din grupa I principală poartă numele de metale alcaline, datorită faptului că ele dau naştere cu apa unor baze puternice. Au pe ultimul strat un singur electron, pe care-l pot pierde cu uşurinţă, dînd naştere la ioni pozitivi monovalenţi.

Sînt metale uşoare, cu duritate mică, care se oxidează în aer, reacţionează cu apa energic, dînd naştere unor baze puternice, de unde rezultă că ele trebuie păstrate în petrol.

Cedează cu mare uşurinţă singurul electron pe care-l au pe ultima orbită, din care cauză ele sînt şi foarte active, aceasta datorită faptului că ele sînt elemente cu proprietăţile electropozitive cele mai pronunţate.

Ultimul element — franciul — este un element radioactiv obţinut nu de mult timp pe cale artificială şi care a fost puţin studiat. Dintre celelalte metale alcaline, numai sodiul şi potasiul se găsesc mult răspîndite în natură.

LITIUL Li

Stare naturală. Este un element relativ puţin răspîndit în natură. Nu se află liber, ci numai sub formă de combinaţii, alături de sodiu şi potasiu, ca fosfaţi sau silicaţi, cum sînt: spodumenul $Li_2O.Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ şi lepidolitul $Al_2O_3.3SiO_2 \cdot Li_2O$; îl găsim în apa de mare, în sol şi în cenuşa plantelor (tutun, ceai, hamei, sfeclă de zahăr etc.).

Preparare. Se prepară prin electroliza clorurii de litiu topite.

Proprietăţi fizice şi chimice. Este un metal alb-argintiu, care se topeşte şi fierbe la temperaturi mai ridicate decît celelalte metale alcaline, avînd o căldură specifică mai mare decît a tuturor elementelor (0,81). Este un metal uşor, pluteşte în petrol, este moale, puţin dur, avînd proprietăţi mecanice ce-l apropie de plumb.

Se oxidează cu uşurinţă şi reacţionează cu apa chiar la temperatura camerei. Activitatea chimică a metalelor alcaline creşte de la litiu la cesiu.

Prin ardere în oxigen dă naştere la Li_2O şi Li_2O_2, iar cu halogenii reacţionează energic, dînd halogenura respectivă de litiu. Litiul arde în bioxid de carbon, se combină cu sulful, azotul, siliciul şi carbonul, ca şi cu hidrogenul, dînd cu acesta hidrura de litiu LiH etc. Combinaţia LiH se formează din elementele respective cu explozie şi este o masă albă, cristalină, care în stare topită conduce curentul electric, la catod depunîndu-se litiul metalic, iar la anod dezvoltîndu-se hidrogenul, ea fiind o combinaţie cu legătură ionică, astfel:

$$LiH = Li^+ + H^-$$

Numai fluorura, fosfatului şi carbonatul de litiu sînt săruri insolubile în apă, celelalte săruri sînt toate solubile.

Combinaţiile litiului colorează flacăra în roşu.

Întrebuinţări. Este utilizat la fabricarea unor aliaje, ca şi la îndepărtarea gazelor din aliaje, fără a le impurifica. Sub forma de săruri ale acizilor organici, litiul este folosit în medicină împotriva gutei, formînd săruri solubile cu acidul uric.

SODIUL Na ŞI POTASIUL K

Sodiul sau natriul şi potasiul sau kaliul, asemănîndu-se foarte mult ca proprietăţi, vor fi studiate împreună.

Stare naturală. Se găsesc în natură în cantităţi mari, intrînd în alcătuirea scoarţei terestre; sodiul în proporţie de 2,6% şi potasiul de 2,4%. Din cauza reactivităţii lor nu se găsesc însă libere, ci numai combinate. Cele mai importante combinaţii ale sodiului şi potasiului sînt silicaţii şi apoi clorurile, acestea găsindu-se atît ca depozite în pămînt, cît şi în apa mărilor şi oceanelor. Clorura de sodiu se mai numeşte şi sare gemă, iar clorura de potasiu, silvină. Este probabil că aceste importante zăcăminte provin din dezagregarea silicaţilor (feldspaţilor sodici şi potasici), care, sub acţiunea apei încărcate cu bioxid de carbon, au dat carbonaţi, care la rîndul lor au fost antrenaţi, prin rîuri şi fluvii, în mări şi oceane. În drumul lor, compuşii potasiului au fost adsorbiţi de solul ce a format albiile rîurilor sau fluviilor, iar în mări şi oceane a ajuns mai ales sodiul sub formă de cloruri.

Se mai găsesc şi sub formă de azotat de sodiu (salpetrul de Chile) sau azotat de potasiu, carbonaţi, sulfaţi, tetraborat de sodiu (borax), criolit $AlF_3 \cdot 3NaF$, carnalita $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ şi cainita $MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$; zăcămintele de clorură de sodiu au la partea lor superioară straturi de clorură de potasiu.

Sodiul şi potasiul se mai găsesc sub formă de săruri atît în organismul animal — cele ale sodiului — cît şi în cel vegetal; plantele terestre conţin mai mult compuşi de ai potasiului decît de ai sodiului, iar plantele marine invers.

Preparare. Sodiul şi potasiul se obţin prin electroliza clorurilor respective sau a hidroxizilor respectivi în stare topită. Electroliza clorurilor este însă mai greoaie, întrucît acestea se topesc la temperaturi mai ridicate decît hidroxizii alcalini. Procedeul de obţinere a sodiului prin electroliză din clorură nu s-a răspîndit, întrucît la temperatura de topire a NaCl, sodiul este volatil.

Catodul este confecţionat din fier şi aici se depune metalul, iar anodul este de cărbune şi aici se dezvoltă clorul, în cazul clorurilor sau oxigenul, în cazul hidroxizilor.

Sodiul tehnic mai poate fi obţinut prin reducerea la roşu a hidroxidului de sodiu cu cărbune, conform reacţiei:

$$4\ NaOH + 2\ C = 2\ Na + Na_2CO_3 + 2\ H_2 + CO$$

Potasiul mai poate fi obţinut prin încălzirea hidroxidului de potasiu cu un amestec de carbură de fier şi cărbune.

Proprietăţi fizice. Sînt metale albe-argintii, moi, mai uşoare ca apa; proaspăt tăiate au un luciu metalic, argintiu. Au molecula monoatomică. Se topesc sub 100° şi fierb în jurul lui 800°; sînt bune conducătoare de căldură şi electricitate. Vaporii metalelor alcaline sînt intens coloraţi, ai potasiului fiind verzui-albăstrui, iar ai sodiului purpurii. Combinaţiile sodiului colorează flacăra în galben, iar cele ale potasiului în roz-violet.

Scanned with OKEN Scanner

Potasiul şi ca el şi cesiul au proprietatea de a emite electroni, cînd sînt supuşi acţiunii radiaţiilor ultraviolete. Intensitatea luminii absorbite este proporţională cu numărul electronilor emişi, ceea ce face ca aceste două metale să găsească întrebuinţare la construirea celulelor fotoelectrice.

Proprietăţi chimice. Sînt metale monovalente. În reacţiile chimice, potasiul este mai reactiv decît sodiul.

Au o mare reactivitate, mai ales pentru elementele electronegative, printre care în primul rînd este oxigenul cu care dau oxizi de tipul Me_2O şi apoi urmează peroxizii de tipul Me_2O_2. Din cauza afinităţii mari pentru oxigen, sodiul şi potasiul constituie agenţi reducători puternici, fiind împreună cu rubidiul şi cesiul elementele cele mai electropozitive.

Atît sodiul cît şi potasiul descompun apa la rece, cu formare de hidroxizi puternic alcalini :

$$2\ K + 2H_2O = 2\ KOH + H_2$$

Reacţia este foarte violentă (în cazul potasiului hidrogenul format se aprinde, din cauza căldurii dezvoltate).

În aer umed, sodiul şi potasiul se oxidează cu multă uşurinţă, din care cauză se păstrează sub petrol.

Dislocuiesc hidrogenul din acizi :

$$2\ HCl + 2\ Na = 2\ NaCl + H_2$$

Sodiul şi potasiul se combină însă şi cu hidrogenul, dar hidrurile solide formate sînt nestabile; ele sînt reducători puternici, care descompun apa. Aceste hidruri sînt combinaţii heteropolare. Capacitatea reducătoare a sodiului şi potasiului este atît de mare, încît ele pot reduce chiar atomii de hidrogen, transformîndu-i în ioni negativi H^-, cu configuraţia electronică a heliului, ioni ce se află în hidrurile respective.

Sodiul şi potasiul reacţionează energic cu halogenii şi mai puţin energic cu sulful.

Cu amoniacul lichid dau lichide colorate în albastru, care menţin însuşirile metalelor libere.

Cu amoniacul gazos, la 350°, formează amiduri :

$$2\ NH_3 + 2\ Na = 2\ NaNH_2 + H_2$$

Amidura de sodiu este folosită în chimia organică, ca agent de condensare, fiind avidă de apă.

Sodiul şi potasiul pot forma aliaje; aliajul de sodiu şi potasiu, care conţine pînă la 45 % sodiu, este lichid la temperatura ordinară.

Spre deosebire de litiu, nu se pot combina direct cu azotul, carbonul şi siliciul.

Majoritatea sărurilor de sodiu şi potasiu sînt solubile în apă. Se cunosc următoarele săruri de sodiu şi potasiu : piroantimoniatul acid de asodiu $Na_2H_2Sb_2O_7 \cdot 5H_2O$, percloratul de potasiu $KClO_4$, hexa cloroplatinatul de potasiu $K_2[PtCl_6]$, cobaltinitritul de sodiu şi potasiu $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ etc.

Întrebuințări. Sodiul metalic se fabrică industrial și se folosește mai mult ca potasiul, la fabricarea peroxidului și a amidurii de sodiu, la sintezele organice, la confecționarea lămpilor monocromatice etc. Cu plumbul formează un aliaj ce servește la turnarea de lagăre pentru vagoane. Este utilizat de asemenea la îndepărtarea urmelor de apă din unii solvenți organici.

Potasiul este folosit la construirea celulelor fotoelectrice pentru aparatele de măsurat, în cinematografie și în tehnica vederii de la distanță (radar). De asemenea, potasiul servește la prepararea unor aliaje.

COMBINAȚIILE SODIULUI ȘI POTASIULUI CU HIDROGENUL ȘI OXIGENUL

Combinațiile sodiului și potasiului cu hidrogenul sînt hidrurile respective NaH, KH.

Hidrura de sodiu, ca și cea de potasiu, ia naștere prin acțiunea hidrogenului asupra sodiului la 350°. Sînt combinații cu legături ionice. Hidura de potasiu este mult mai stabilă decît cea de sodiu.

Dintre combinațiile sodiului și potasiului cu oxigenul, se cunosc oxizii Na_2O, peroxizi Na_2O_2, superoxidul de potasiu KO_2 și ozonida de sodiu NaO_3 sau de potasiu KO_3.

În contact cu aerul, sodiul, ca și potasiul, se acoperă la suprafață cu un strat de carbonat acid $NaHCO_3$ sau $KHCO_3$. Cînd însă se arde sodiu sau potasiu în aer uscat sau în oxigen, se obține un amestec de peroxid și oxid de sodiu sau de potasiu, oxidul respectiv fiind însă în cantități foarte mici :

$$2\ Na + O_2 = Na_2O_2$$

$$4\ Na + O_2 = 2\ Na_2O$$

Combinația K_2O_2 pură se obține prin arderea potasiului în oxigen la $-50°$.

Pentru obținerea numai a oxidului de sodiu sau de potasiu se încălzește un amestec de sodiu, respectiv de potasiu, fin pulverizat, cu peroxid de sodiu, respectiv potasiu, sau se încălzește amestecul de azotat de sodiu topit (sau de potasiu) cu sodiul (sau potasiul) metalic, conform reacțiilor :

$$Na_2O_2 + 2\ Na = 2\ Na_2O$$

$$2\ NaNO_3 + 10\ Na = 6\ Na_2O + N_2$$

La arderea potasiului într-un exces de oxigen se formează superoxidul KO_2, care este combinația oxigenată cea mai stabilă a potasiului.

Ozonida de sodiu sau de potasiu se obține prin acțiunea oxigenului ozonizat (8—9% O_3) asupra hidroxidului de sodiu anhidru, fin pulverizat, la -50^0 pînă la -60^0.

Combinațiile K_2O_2 ca și Na_2O_2, denumite și oxilite, sînt pulberi galbene, folosite drept oxidanți :

$$Na_2O_2 + 2H_2O = 2\ NaOH + H_2O_2$$

$$2\ H_2O_2 = 2\ H_2O + O_2$$

Oxilita se folosește la măștile de gaze și în submarine, datorită proprietății ei de a da cu CO_2 carbonat de sodiu și oxigen :

$$2\ Na_2O_2 + 2\ CO_2 = 2\ Na_2CO_3 + O_2$$

Peroxidul de sodiu are formula structurală $Na - O - O - Na$. Este folosit la albirea țesăturilor, a lînii, mătăsii, paielor, penelor, oaselor și la obținerea de oxigen pentru aviatori și scafandri.

Combinațiile Na_2O și K_2O sînt albe, reacționează cu apa, dînd naștere hidroxizilor, conform reacției :

$$Na_2O + H_2O = 2\ NaOH$$

Ceilalți oxizi ai sodiului și ai potasiului nu au utilizări practice.

Superoxidul de potasiu la fel ca și cei de rubidiu și cesiu sînt substanțe solide, delicvescente, fiind oxidanți foarte puternici ; cu apa hidrolizează astfel :

$$2\ KO_2 + 2H_2O = 2\ KOH + H_2O_2 + O_2$$

Ozonidele de sodiu sau de potasiu dau cu apa oxigen, dar și apă oxigenată ; deci în molecula lor există gruparea peroxidică.

Hidroxizii de sodiu și de potasiu. Hidroxizii de sodiu și de potasiu iau naștere prin acțiunea metalului respectiv asupra apei (ceea ce nu constituie o metodă de preparare), sau prin electroliza clorurilor în soluție, astfel :

$$NaCl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^-$$

$$2\ Na^+ + 2\ e^- = 2\ Na$$

$$2\ Na + 2\ H_2O = 2\ NaOH + H_2$$

Mai pot lua naștere prin caustificarea sodei sau a potasei, conform reacției :

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2\ NaOH + CaCO_3$$

Hidroxidul de sodiu, numit și sodă caustică, și hidroxidul de potasiu, numit și potasă caustică, sînt corpuri solide, albe, netransparente, higroscopice, cristalizînd radial. Hidroxidul de sodiu se topește la 328°, iar hidroxidul de potasiu la 360°. Absorb bioxidul de carbon din atmosferă, trecînd în carbonatul respectiv. Sînt baze puternice, mult disociate în ioni. La dizolvarea lor în apă se dezvoltă o cantitate mare de căldură ; se dizolvă și în alcool. Atacă pielea, distrugînd și unele substanțe organice, ca hîrtia, țesăturile textile etc.

Acești hidroxizi, încălziți la temperaturi ridicate, se volatilizează, fără a se deshidrata, spre deosebire de hidroxidul de litiu LiOH, care prin încălzire dă oxidul de litiu Li_2O.

Hidroxidul de sodiu este utilizat la fabricarea săpunurilor, a hîrtiei, a sticlei, a mătăsii artificiale, la mercerizarea bumbacului, la rafinarea uleiurilor vegetale și a petrolului, la obținerea unor materii colorante și a unor produse farmaceutice.

Hidroxidul de potasiu este utilizat la fabricarea săpunurilor moi, a acidului oxalic și în laborator, ca deshidratant și ca absorbant pentru bioxidul de carbon.

SĂRURILE SODIULUI ŞI ALE POTASIULUI

Clorura de sodiu se găseşte în depozite saline imense, constituind sarea gemă — de unde se extrage prin tăiere în blocuri mari — precum şi în apele mărilor sau oceanelor, de unde poate fi scoasă prin evaporarea acestor ape sub acţiunea căldurii solare în ţările calde, iar în regiunile nordice, prin îngheţarea parţială a apelor din mări şi oceane. Saramura astfel obţinută este apoi concentrată prin încălzire.

Clorura de sodiu este un corp solid, incolor, care cristalizează în cuburi transparente.

Clorura de sodiu pură nu este higroscopică. Umezirea clorurii de sodiu se datoreşte impurităţilor de clorură de magneziu pe care ea le conţine.

Solubilitatea clorurii de sodiu variază foarte puţin cu temperatura. La 0°, soluţia saturată conţine 35,6 g % NaCl, iar la 100°, 39,1%.

Clorura de sodiu este un aliment indispensabil omului şi animalelor ierbivore. Este utilizată la conservarea alimentelor, în medicină ca ser fiziologic şi ca materie primă la obţinerea sodiului, a clorului, a carbonatului de sodiu, a hidroxidului de sodiu, a sulfatului de sodiu, a silicatului de sodiu, a acidului clorhidric, în industria săpunului, în industria metalurgică, în tăbăcărie etc.

Fluorura de sodiu este folosită la impregnarea lemnului împotriva putrezirii, iar bromura şi iodura de sodiu sînt utilizate în medicină.

Clorura de potasiu se găseşte printre substanţele pe care agricultorul trebuie să le dea solului agricol, în vederea unei bune recolte şi dezvoltări a plantelor cultivate. Această sare nu îşi datoreşte utilitatea halogenului pe care-l conţine, ci metalului salificat, adică potasiului.

Stare naturală. Clorura de potasiu se găseşte în natură îndeosebi în apa mărilor (0,5—0,7 g la 1 l), sub formă de depozite saline, la Stassfurt şi în Alsacia, precum şi în Urali, sub formă de silvinită; aceste depozite conţin nu numai clorură de potasiu, mai mult sau mai puţin pură, ci şi săruri duble ale acesteia cu alte cloruri.

Cele mai bogate zăcăminte în săruri de potasiu se găsesc în U.R.S.S., în apropiere de Solikamsk (85% din rezervele mondiale de potasiu).

Dăm în continuare principalele săruri naturale folosite în agricultură.

Silvina este o clorură de potasiu aproape pură şi corespunde aproximativ formulei KCl. Ea se găseşte în minele de la Stassfurt, în blocuri de culoare albă sau albăstruie.

Carnalita este o clorură dublă de potasiu şi magneziu, hidratată, corespunzînd formulei $KCl.MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Ea se găseşte impurificată cu alte săruri în zăcămintele de la Stassfurt, în straturi de culoare cenuşie sau roşie (din cauza oxizilor de fier); de asemenea, ea se separă şi din apa de mare, supusă evaporării, în lacuri anume destinate acestui scop (în Portugalia, Spania, Franţa, Italia etc.). Are densitatea de 1,618.

Silvinita este un amestec de clorură de potasiu şi clorură de sodiu, care se găseşte în minele din Alsacia şi din Urali, impurificată cu argilă, oxizi de fier, gips etc.

Scanned with OKEN Scanner

Douglasita este o clorură dublă de potasiu şi fier (feros), care se găseşte şi ea în minele de la Stassfurt, în cantităţi puţin însemnate.

P r e l u c r a r e i n d u s t r i a l ă. Pentru întrebuinţarea lor în agricultură au o deosebită importanţă silvina, carnalita şi silvinita. Componentul util al acestor din urmă două minerale este clorura de potasiu; ele nu sînt puse în comerţ ca atare, ci în general sînt supuse unei prelucrări industriale, chiar la locul de extragere, cu scopul de a obţine din ele clorură de potasiu pură sau un produs mai bogat în clorură de potasiu.

Prelucrarea carnalitei. Carnalita brută, aşa cum este scoasă din mine, se poate prelucra fie în vederea obţinerii carnalitei pure, cu o compoziţie corespunzătoare formulei $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, fie în vederea obţinerii clorurii de potasiu. Ambele aceste operaţii se fac cu ajutorul recristalizării. Dizolvînd carnalita brută şi concentrînd soluţia obţinută, se depune mai întîi clorura de potasiu, care este mai puţin solubilă decît clorura de magneziu ce rămîne în apele de cristalizare, alături de impurităţi. Dacă în apele-mamă de mai sus se dizolvă la cald o nouă cantitate de carnalită brută, prin răcire nu se mai depune clorura de potasiu singură, ci carnalita burtă. Această separare a carnalitei din apele-mamă de cristalizare a clorurii de potasiu se datoreşte clorurii de magneziu rămase în soluţie de la prima cristalizare. Avem aici un exemplu de aplicare a legii acţiunii maselor. Dizolvarea provoacă o descompunere parţială a carnalitei în clorură de potasiu şi clorură de magneziu; răcind soluţia saturată la cald, se depune numai clorura de potasiu, fiind mai puţin solubilă. Dizolvînd la cald în apele-mamă ale acestei cristalizări o nouă cantitate de carnalită brută, se depune prin răcire carnalita pură şi nu tot clorura de potasiu, deoarece în soluţia caldă, în afară de carnalita disociată şi de carnalita nedisociată, a căror concentraţie este determinată de raportul (constant pentru o temperatură dată):

$$\frac{[KCl] \cdot [MgCl_2]}{[KCl \cdot MgCl_2]} = K$$

se mai află de înainte o cantitate de clorură de magneziu, care împiedică disocierea carnalitei, pentru că soluţia conţine o cantitate de clorură de magneziu mai mare decît cea corespunzătoare raportului de mai sus. Din această cauză, disocierea carnalitei fiind împiedicată, soluţia nu mai conţine şi clorură de potasiu, ci numai clorură de magneziu şi carnalită.

În felul acesta se poate obţine deci pe de o parte clorura de potasiu, iar pe de altă parte carnalita pură. Recristalizînd din apă carnalita pură, se separă din nou clorura de potasiu, ca mai sus şi aşa mai departe.

Prelucrarea silvinitei. Silvinita alsaciană se găseşte în mine, în două straturi, dintre care unul conţine cam 35—40% clorură de potasiu, iar celălalt cam 23,5—32% clorură de potasiu. Aceste produse brute sînt puse în comerţ ca atare, sub numele de silvinită bogată, respectiv de silvinită ordinară, dar ele se prelucrează şi în vederea obţinerii clorurii de potasiu pure, prin recristalizare.

Obţinerea clorurii de potasiu pure se bazează în acest caz pe diferenţa de solubilitate în apă, la cald şi la rece, a clorurii de potasiu şi a clorurii de

sodiu. Astfel, pe cînd la temperatura de 10° 100 părți apă dizolvă 12,5 g KCl și 29,0 g NaCl, la 100° se dizolvă 35,9 g KCl și 25,7 g NaCl. Răcind o soluție saturată la cald de clorură de potasiu și de clorură de sodiu, va cristaliza numai clorura de potasiu, deoarece cea de sodiu este mai solubilă la rece decît la cald și rămîne deci în soluție.

Proprietăți fizice și chimice. Clorura de potasiu pură se prezintă în cristale cubice, incolore, anhidre, cu densitatea de 1,99. Ea este stabilă în aer și nu este higroscopică, din care cauză se poate păstra foarte bine în saci, spre deosebire de carnalită, care este higroscopică din cauza clorurii de magneziu pe care o conține. Carnalita lăsată la aer devine delicvescentă, formîndu-se o soluție de clorură de magneziu, în timp ce clorura de potasiu rămîne în cea mai mare parte nedizolvată. Silvinita în schimb nu este higroscopică, deoarece nici clorura de potasiu, nici cea de sodiu nu au această proprietate.

În ceea ce privește conținutul în potasiu al acestor diferite săruri, conținut ce se exprimă în mod convențional sub formă de oxid de potasiu K_2O, acesta variază cu natura sărurilor și cu gradul de puritate al diferitelor fabricate industriale. Astfel, clorura de potasiu pură (a cărei compoziție centesimală este de 47,56% Cl și 52,44% K) conține o cantitate de potasiu corespunzătoare la 63,17 g K_2O, pentru 100 g KCl. Clorura de potasiu comercială, întrebuințată ca îngrășămînt, nu este niciodată atît de pură, ci conține, după origine, numai vreo 80—95% KCl, ceea ce corespunde la vreo 50—60% K_2O.

Carnalita compusă din 26,76% KCl, 34,5% $MgCl_2$, 38,74% apă, are cînd este perfect pură, un conținut în potasiu corespunzător la 16,9% K_2O. În carnalitele comerciale, acest conținut poate scădea însă la mai puțin de jumătate, după gradul de puritate al acestora.

În sfîrșit, silvinita ordinară este pusă în comerț cu un conținut de potasiu corespunzător la 12—16% K_2O, pe cînd cea bogată conține cam 22% K_2O.

Sulfatul de potasiu. Stare naturală. Sulfatul de potasiu K_2SO_4 se găsește în natură în depozitele saline de la Stassfurt, alături de sulfații de calciu și de magneziu sau de clorura de magneziu, sub formă de săruri duble sau triple, dintre care cele mai importante sînt următoarele.

Polihalita este un sulfat triplu de potasiu, calciu și magneziu, hidratat, corespunzînd formulei $K_2SO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2H_2O$ și cu densitatea de 2,72.

Tratată cu apă, polihalita se descompune, deoarece apa dizolvă sulfații de potasiu și de magneziu, în timp ce sulfatul de calciu rămîne în cea mai mare parte nedizolvat.

Kainita este o sare corespunzătoare formulei $MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$. Are densitatea 2,138. Tratată cu apă, kainita se descompune în clorură de magneziu, sulfat dublu de potasiu și magneziu hidratat, cristalizată cu $6H_2O$ ce se găsește în minele de la Stassfurt și poartă numele de schönită sau picromelită.

Această sare dublă, se mai întrebuințează și în vederea obținerii sulfatului de potasiu pur. În acest scop, sărurile se tratează în soluție cu o

cantitate de clorură de potasiu, care poate reacţiona cu sulfatul de magneziu, conform reacţiei :

$$MgSO_4 + 2KCl \rightleftharpoons K_2SO_4 + MgCl_2$$

Concentrînd soluţiile şi răcindu-le, se depune numai sulfatul de potasiu, în timp ce clorura de magneziu formată, care este extrem de solubilă în apă, rămîne în soluţie.

De asemenea, o mare parte din sulfatul de potasiu întrebuinţat în agricultură se obţine, îndeosebi în Alsacia, prin acţiunea acidului sulfuric, la cald, asupra clorurii de potasiu, conform reacţiei :

$$H_2SO_4 + 2\ KCl = K_2SO_4 + 2\ HCl$$

P r o p r i e t ă ţ i f i z i c o - c h i m i c e. Sulfatul de potasiu pur se prezintă în cristale prismatice, ortorombice, solubile în apă, incolore, anhidre, stabile la aer şi nehigroscopice, din care cauză se păstrează şi se transportă uşor.

Cînd este obţinut prin tratarea cu clorură de potasiu a schönitei, sulfatul de potasiu este uneori impurificat cu clorură de magneziu, care-l menţine umed.

În ceea ce priveşte conţinutul în potasiu, exprimat sub formă de oxid de potasiu, acesta variază o dată cu gradul de puritate al diferitelor fabricate industriale. Sulfatul de potasiu chimic pur are un conţinut în potasiu echivalent cu 54,08 g K_2O ; produsele industriale nu conţin însă în general decît 90—95% sulfat de potasiu, ceea ce corespunde la aproximativ 48—51% K_2O sau uneori şi mai puţin.

Schönita pură are un conţinut de potasiu echivalent cu 23,35% K_2O ; în produsul industrial acest conţinut este însă mic.

Despre carbonatul de sodiu şi carbonatul de potasiu, azotatul de sodiu şi azotatul de potasiu, s-a vorbit la carbon, respectiv la cenuşă şi la îngrăşămintele cu azot.

RUBIDIUL Rb, CESIUL Cs şi FRANCIUL Fr

Rubidiul şi cesiul sînt elemente foarte puţin răspîndite în natură, găsindu-se în meteoriţii silicioşi şi în unii feldspaţi, însoţind deseori minereurile de litiu.

Metodele de obţinere a acestor două elemente sînt identice cu cele de preparare a celorlalte metale alcaline.

Cesiul este cel mai moale dintre metalele grupei alcaline fiind şi cel mai uşor fuzibil.

Rubidiul este mai activ din punct de vedere chimic decît litiul, sodiul şi potasiul, dar mai puţin activ decît cesiul. Cesiul este elementul cel mai electropozitiv cunoscut ; cu siguranţă că franciul — care pînă în prezent nu a putut fi studiat — este şi mai electropozitiv.

Celelalte proprietăţi fizice şi chimice sînt asemănătoare cu ale sodiului şi potasiului.

Particularitatea sărurilor de rubidiu, foarte înrudite cu cele ale metalelor alcaline, este radioactivitatea lor. Astfel, sulfatul de rubidiu presărat pe o placă fotografică provoacă apariţia unei pete.

Ele se aprind la temperatura camerei, în contact cu aerul.

Sînt utilizate la fabricarea unor aliaje, cum este de exemplu aliajul stibiu-cesiu, utilizat la construcţia fotocatozilor. Combinaţiile $SbRb_3$ şi $BiCs_3$ sînt şi ele folosite ca substanţe fotosensibile.

Rubidiul, ca şi cesiul, se întrebuinţează mai ales la fabricarea tuburilor de vid şi a celulelor fotoelectrice.

Franciul a fost de curînd descoperit în actiniu şi este produsul de dezintegrare α a actiniului. Pînă în prezent a fost foarte puţin studiat.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL II

ELEMENTE DE TRANZIȚIE

GRUPA GALIU, INDIU ȘI TALIU

Tabelul 53

Elementul	Simbolul	Nr. de ordine	Greutatea atomică	Punctul de topire	Punctul de fierbere	Valența
Galiu	Ga	31	69,72	29,8°	2 130°	I,II,III
Indiu	In	49	114,76	156,4°	2 097°	I,II,III
Taliu	Tl	81	204,39	303°	1 457°	I,III

Considerații generale. Aceste elemente au pe ultimul strat electronic cîte trei electroni, după care urmează pe al doilea strat cîte 18 electroni.

O dată cu creșterea numărului de ordine crește și caracterul electropozitiv al acestor elemente, galiul și indiul fiind amfoteri, iar taliul avînd numai caracter metalic.

Stare naturală. Sînt foarte puțin răspîndite în natură.

Galiul, în cantități mici, intră în rețeaua cristalină a combinațiilor formate de alte elemente. El însoțește zincul și aluminiul în combinațiile lor. A fost prevăzut de M e n d e l e e v, care i-a dat numele de eka-aluminiu.

Indiul se află ca impurități izomorfe în blende, precum și în alte minereuri de zinc.

Taliul însoțește sulfurile, găsindu-se mai ales în pirite și blende, precum și în unii silicați sau în depozitele de săruri de potasiu.

Preparare. Toate pot fi preparate prin reducerea oxizilor cu hidrogen, sau prin electroliza sărurilor respective.

Dintre aceste metale, numai taliul se obține astăzi pe cale semiindustrială, galiul și indiul obținîndu-se în cantități foarte reduse. Astfel, în anul 1938, producția mondială de galiu a fost de numai 50 kg.

Proprietăți fizice. *G a l i u l* are culoarea albă-albăstruie, asemănîndu-se cu aluminiul. În stare solidă are densitatea 5,93, iar peste temperatura de topire, densitatea crește brusc, fenomen ce se remarcă și la

bismut. Este un metal dur, nefiind de loc maleabil, mai puțin compresibil în stare solidă decît în stare lichidă.

Galiul, după mercur, este metalul care se topește la temperatura cea mai joasă; o dată topit, el revine foarte încet la starea solidă. Fierbe însă la temperaturi foarte ridicate.

Indiul este un metal alb-argintiu, cu densitatea de 7,31. Este mai puțin dur ca plumbul, este maleabil, dar nu este ductil, avînd o rezistență mică la rupere. Se topește la o temperatură joasă, dar fierbe la o temperatură ridicată, fiind mai puțin volatil decît plumbul și mai volatil decît staniul.

Taliul este un metal alb, cu nuanțe cenușii-albăstrui. Se închide la culoare în aer, asemănîndu-se cu plumbul prin proprietățile sale fizice. Taliul prezintă două modificări alotropice, una hexagonală și alta cubică.

Are o densitate mare, 11,85. Este moale, fiind ceva mai dur decît galiul și indiul, dar mai moale decît plumbul. Se topește la o temperatură relativ joasă, dar mai mare decît galiul și indiul și fierbe la o temperatură ridicată.

Proprietăți chimice. Sînt elemente destul de stabile față de aer și apă. Taliul se oxidează în aerul umed, din care cauză el se păstrează sub glicerină sau ulei de vaselină. În apă, el se corodează. Galiul și indiul intră ușor în reacție cu acizii și cu bazele alcaline (caracter amfoter).

Compușii principali ai acestor elemente provin de la elementul ce are valența trei: galiul și indiul mai pot fi mono- sau bivalente, iar taliul și monovalent.

În ceea ce privește compușii cu oxigen ai acestor elemente, se cunosc următorii: Ga_2O și Ga_2O_3, In_2O_3 și In_3O_4, Tl_2O și Tl_2O_3.

Caracteristic este faptul că oxidul talos în aer umed trece repede în hidroxidul talos TlOH, o combinație cristalină, galbenă, puternic alcalină, ușor solubilă în apă.

Oxizii și hidroxizii galiului și indiului cu valența trei sînt amfoteri, hidroxidul talic $Tl(OH)_3$ avînd numai proprietăți bazice.

Sulfații de galiu sau de indiu, cu valența trei, dau naștere cu sulfații alcalini la alaun, ce sînt izomorfi între ei.

Sărurile acestor metale au proprietatea de a hidroliza cu apa, conform reacției:

$$GaCl_3 + 3\ H_2O = Ga(OH)_3 + 3\ HCl$$

În genere, combinațiile cu valența mai mică de trei a acestor elemente sînt puțin stabile. Unele combinații monovalente ale taliului se aseamănă cu combinațiile similare alcaline, iar altele cu combinațiile similare ale argintului. Astfel, oxidul talos Tl_2O se combină ușor cu apa, dînd naștere unei baze puternice — hidroxidul talos TlOH — solubilă în apă, la fel ca în cazul metalelor alcaline; tot astfel, carbonatul talos Tl_2CO_3 se aseamănă cu carbonații alcalini. Halogenurile taloase se aseamănă ca proprietăți cu halogenurile de argint, prin insolubilitatea lor și prin faptul că la lumină dau reacții fotochimice. Toate combinațiile taliului sînt otrăvitoare, de altfel ca și el.

Scanned with OKEN Scanner

Întrebuinţări. *Galiul* este folosit la confecţionarea termometrelor de cuarţ, care pot arăta temperaturi pînă la 1 000°. Este folosit sub formă de aliaje galiu-argint-staniu sau galiu-aur la obţinerea plombelor dentare, iar aliat cu cadmiul, la confecţionarea lămpilor electrice, cu vapori de cadmiu.

De asemenea, galiul aliat cu zincul, staniul sau indiul dă naştere unor aliaje ce se topesc pe la 25°, folosite în industrie la construirea dispozitivelor de siguranţă.

Indiul este utilizat la acoperirea reflectoarelor (în locul argintului). Indiul măreşte duritatea argintului cuprului etc. în aliaje, ca şi capacitatea lor de aderenţă la lipit. Este folosit de asemenea la obţinerea plombelor dentare şi a siguranţelor fuzibile, la temperaturi joase, ca de exemplu aliajul 50,1% bismut, 10% cadmiu, 26,6% plumb, 13,3% staniu (aliajul lui Lipovitz), la care se adaugă 18% indiu, obţinîndu-se astfel un aliaj ce se topeşte la 48°.

Taliul este utilizat la obţinerea unei lumini monocromatice verzi. Compuşii lui sînt utilizaţi drept otravă pentru şoareci, carbonaţii de taliu la fabricarea sticlelor optice cu un coeficient mare de refracţie, halogenurile taloase, în fotografie — în locul argintului — iar sulfura taloasă este utilizată la construirea celulelor fotoelectrice, precum şi la obţinerea unor aliaje speciale.

GRUPA ZINC, CADMIU ŞI MERCUR

Tabelul 54

Elementul	Simbolul	Nr. de ordine	Greutatea atomică	Punctul de		Valenţa
				topire	fierbere	
Zinc	Zn	30	65,38	419,4°	900°	II
Cadmiu	Cd	48	112,41	321,0°	757°	II
Mercur	Hg	80	200,61	—38,87°	356,8°	II

Consideraţii generale. Zincul, cadmiul şi mercurul au pe ultimul strat electronic doi electroni, pe care-i pot pierde, transformîndu-se în cationi bivalenţi. S-ar părea că mercurul ar putea da naştere şi la cationi monovalenţi în combinaţiile mercuroase; s-a găsit însă că şi în acest caz mercurul este tot bivalent, cationii mercuroşi fiind astfel constituiţi Hg_2^{++} şi deci şi în aceste combinaţii mercurul este bivalent.

Aceste trei elemente nu participă la reacţiile chimice decît prin electronii de valenţă ai stratului exterior.

Zincul, cadmiul şi mercurul au proprietăţi metalice mai puţin pronunţate decît metalele bivalente alcalino-pămîntoase; ele nu reacţionează la temperatura camerei cu oxigenul din aer şi cu apa, sînt mai puţin active decît metalele alcalino-pămîntoase, hidroxizii lor fiind mai slabi decît ai acestora din urmă.

Scanned with OKEN Scanner

ZINCUL Zn

Stare naturală. Nu-l găsim liber în natură ; sub formă de combinații se află mai ales ca sulfură de zinc ZnS — numită și blendă — carbonat de zinc $ZnCO_3$, oxid de zinc ZnO — zincit — silicat de zinc $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$ — numit și calamină — și wilemită Zn_2SiO_4. Este totdeauna însoțit de compuși ai cadmiului.

Există în cantități foarte mici — în corpul plantelor și animalelor — fiind un element indispensabil vieții.

Preparare. Ziucul se obține din sulfuri, prin prăjirea acestora și apoi prin reducerea oxidului cu cărbune la 1 300—1 400°, astfel :

$$2\ ZnS + 3\ O_2 = 2\ ZnO + 2\ SO_2$$
$$ZnO + C = Zn + CO$$

Dacă minereul este un silicat de zinc, acesta se încălzește cu cărbune, conform reacției :

$$Zn_2SiO_4 + 2\ C = 2\ Zn + SiO_2 + 2\ CO$$

În cazul cînd minereul este carbonat de zinc, acesta se încălzește mai întîi, obținîndu-se oxidul respectiv :

$$ZnCO_3 = ZnO + CO_2$$

Apoi oxidul astfel format este redus cu cărbune. Dacă minereul este oxid de zinc, se face direct reducerea cu cărbune.

În toate aceste procese, temperaturile trebuie să fie foarte ridicate, din care cauză zincul obținut și alăturea de el și cadmiul sînt în stare de vapori ce se condensează. Separarea zincului de cadmiu se face apoi prin distilare fracționată.

Zincul mai poate fi obținut prin metoda electrolitică și anume : după ce a fost prăjit minereul — astfel ca sulfura de zinc să se transforme în sulfat de zinc — se adaugă H_2SO_4 concentrat și se supune electrolizei, catodul fiind de aluminiu iar anodul de plumb. Zincul obținut prin electroliză este mult mai pur decît prin metodele arătate.

Proprietăți fizice. Este un metal strălucitor, alb-albăstrui, cu o structură cristalină vizibilă, cu greutatea specifică relativ mare (D = 7,13) și cu punctul de topire relativ scăzut. La rece este casant, încălzit între 100 și 150° este tenace, maleabil și ductil, pentru ca la temperaturi mai ridicate să fie din nou casant, putînd fi cu ușurință transformat în pulbere.

Proprietăți chimice. Din punct de vedere chimic, zincul este mult mai puțin activ decît toate metalele bivalente, alcalino-pămîntoase. În aer, zincul se acoperă cu un strat subțire de oxid insolubil ; umiditatea — împreună cu bioxidul de carbon din aer — transformă acest oxid în carbonat bazic, insolubil în apă. În acest mod se oprește oxidarea în interior a zincului. La temperaturi ridicate, zincul se oxidează în toată masa.

Apa nu atacă zincul la temperatura camerei ; la fierbere, ea dă cu zincul un strat foarte subțire, protector, de hidroxid de zinc, care, de

asemenea, oprește atacul mai departe al zincului. Încălzit la roșu, zincul descompune cu energie vaporii de apă.

Cu halogenii se combină la cald, dînd halogenurile respective de zinc.

Zincul este un element amfoter, putînd reacționa atît cu acizii diluați, cît și cu bazele alcaline, astfel :

$$Zn + 2\ HCl = ZnCl_2 + H_2$$
$$Zn + 2\ NaOH + 2\ H_2O = Na_2\ [Zn\ (OH)_4] + H_2.$$

Zincul descompune soluțiile apoase ale sărurilor de cupru, argint, mercur, stibiu, staniu, platină și aur, din care separă metalul respectiv.

Zincul reduce acizii cromic, permanganic și molibdenic și trece sărurile metalice de la stări de valență superioară la stări de valență inferioară, ca de exemplu sărurile ferice, stanice etc. Oxizii cîtorva metale (oxizii de cadmiu, plumb, cupru, nichel) sînt reduși, prin topire cu zinc, punîndu-se metalul respectiv în libertate.

Sărurile solubile ale zincului sînt clorurile, sulfații și azotații.

Întrebuințări. Zincul este utilizat la acoperirea tablei de fier sau a oțelului, spre a le feri de ruginire. Din astfel de tablă — numită tablă zincată — se fac foi pentru acoperirea caselor, uluci, burlane, găleți, albii, băi, răcitoare, sîrmă, țevi etc.

Zincul mai este folosit la confecționarea elementelor galvanice, a decorurilor arhitectonice, a ornamentelor, clișeelor poligrafice etc.

Pulberea de zinc este folosită ca agent reducător, în industria materiilor colorante, la obținerea aurului sau a argintului prin procedeul „cianurării".

Foarte importante sînt aliajele zincului ; aliat cu cuprul avem alama, cu numeroase utilizări, apoi alpacaua, aliajul zinc-cupru-nichel etc.

Sărurile și oxizii zincului sînt folosiți în industria vopselelor, a cauciucului, a ceramicii, a mătăsii artificiale, a celuloidului etc.

Zincul joacă un rol important în existența viețuitoarelor. La plante, el ia parte la formarea clorofilei. Deficiența zincului în plantă duce la cloroză. În sol, zincul se găsește în cantități foarte mici de unde este luat de plante ; deficiența zincului din sol este completată prin îngrășăminte.

La om ca și la animale zincul se află sub formă de compuși, în toate țesuturile ; cel mai mult zinc se află în glande tiroidă, ficat și pancreas.

COMPUȘII MAI IMPORTANȚI AI ZINCULUI

Zincul dă naștere numai la combinații bivalente, precum și la combinații complexe. Dintre compușii bivalenți ai zincului cei mai importanți sînt oxidul, hidroxidul, clorura, sulfura și sulfatul de zinc.

Oxidul de zinc ZnO se obține sintetic, încălzind zincul în aer, la o temperatură de peste 400° ; zincul topit se oxidează cu ușurință, conform reacției :

$$2\ Zn + O_2 = 2\ ZnO$$

Oxidul de zinc îl găsim și în natură ca zincit, cînd are culoarea roșie. Oxidul de zinc obținut prin arderea zincului este amorf, de culoare albă, la cald colorîndu-se în galben; este o pulbere ușoară, care se topește la o temperatură foarte ridicată (peste 1 800°) și se disociază termic la temperaturi foarte mari. Oxidul de zinc poate fi redus cu carbon sau cu oxid de carbon; hidrogenul reduce foarte greu oxidul de zinc, iar bioxidul de sulf nu-l reduce.

Oxidul de zinc este insolubil în apă. Se dizolvă în acizi și baze, conform reacțiilor:

$$ZnO + 2\ HCl = ZnCl_2 + H_2O$$

$$ZnO + 2\ NaOH + H_2O = Na_2[Zn(OH)_4]$$

Sub numele de alb de zinc este folosit la obținerea unei vopsele albe, foarte bună, care nu se înnegrește în prezența hidrogenului sulfurat. Mai este folosit în industria cauciucului, în medicină și în cosmetică.

Peroxidul de zinc ZnO_2 se obține prin acțiunea apei oxigenate asupra hidroxidului de zinc, fiind utilizat în medicină.

Hidroxidul de zinc $Zn(OH)_2$ se obține prin tratarea sărurilor solubile de zinc cu hidroxizi alcalini:

$$ZnCl_2 + 2\ NaOH = Zn(OH)_2 + 2\ NaCl$$

Este un precipitat de culoare albă, cu caracter amfoter — reacționînd ușor atît cu acizii cît și cu bazele — conform reacției:

$$Zn(OH)_2 + 2\ HCl = ZnCl_2 + 2\ H_2O$$

$$Zn(OH)_2 + 2\ NaOH = Na_2ZnO_2 + 2\ H_2O$$

Combinația Na_2ZnO_2 se obține la topirea oxidului de zinc cu hidroxizi alcalini; în soluție hidrolizează foarte puternic.

$Zn(OH)_2$ se dizolvă în amoniac, dînd naștere hidroxidului tetraamoniacozincit (tetraaminozincic):

$$Zn(OH)_2 + 4\ NH_3 = [Zn(NH_3)_4](OH)_2$$

Halogenurile zincului au formulele ZnF_2, $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, ZnI_2 și se obțin prin tratarea zincului sau a oxidului de zinc cu acizii halogenați respectivi, conform reacției:

$$Zn + 2\ HCl = ZnCl_2 + H_2$$

Importantă este clorura de zinc, care este o substanță cristalină, incoloră, delicvescentă, foarte avidă de apă; în soluție are o reacție slab acidă, datorită hidrolizei:

$$ZnCl_2 + 2\ H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_2 + 2\ HCl$$

Are proprietatea de a dizolva unii oxizi metalici, proprietate ce o face a fi folosită la curățirea metalelor înainte ca acestea să fie sudate. Este folosită la impregnarea lemnelor spre a le feri de putrezire datorită proprietăților antiseptice; de asemenea este folosită drept deshidratant,

Scanned with OKEN Scanner

la obţinerea cărbunelui activ. etc. Ea are proprietatea de a da naştere unei mase impermeabile şi foarte rezistente, atunci cînd celuloza este îmbibată şi hidrolizată cu clorură de zinc, formînd o masă plastică numită „fibră vulcan". Tot ea serveşte la fabricarea pergamentului vegetal.

Sulfura de zinc ZnS se află şi în natură ca blendă. Încălzind pilitură de zinc cu sulf nu obţinem sulfură de zinc, pentru că sulful se volatilizează înainte de a se forma sulfură. Sulfura se obţine sintetic, trecînd într-o cameră încălzită vapori de zinc şi vapori de sulf. Practic se prepară sulfura de zinc prin tratarea sărurilor solubile de zinc cu sulfură de amoniu, conform reacţiei :

$$ZnCl_2 + (NH_4)_2\,S = ZnS + 2\ NH_4Cl$$

Este o substanţă solidă, albă, care la 1 200° se evaporă integral fără să se topească. Se cunosc două forme polimorfe de sulfură de zinc, ZnS —α numită şi würtzit şi ZnS—β numită şi sfalerit, cu proprietăţi fizice diferite.

Amestecul de sulfură de zinc şi sulfat de bariu dă naştere produsului numit litopon, folosit drept vopsea albă. Litoponul se obţine tratînd sulfura de bariu cu sulfatul de zinc, conform reacţiei :

$$BaS + ZnSO_4 = BaSO_4 + ZnS$$

Sulfura de zinc devine fluorescentă sub influenţa razelor X.

Sulfatul de zinc $ZnSO_4.7H_2O$ se obţine la tratarea zincului sau a oxidului de zinc cu acid sulfuric. Este un corp solid incolor, solubil în apă, utilizat cum am văzut la obţinerea litoponului, în medicină ca vomitiv, astringent şi dezinfectant la obţinerea zincului prin metoda electrolitică etc.

CADMIUL Cd

Stare naturală. Cadmiul este mai puţin răspîndit în natură decît zincul. Nu-l găsim liber, ci sub formă de combinaţii, ca sulfură de cadmiu (greenokit) CdS, carbonat de cadmiu (otavit) $CdCO_3$ etc., însoţind aproape totdeauna minereurile de zinc.

Preparare. Se obţine ca produs secundar la fabricarea zincului, din minereurile de zinc, care conţin cadmiu.

Proprietăţi fizice şi chimice. Este un metal alb-argintiu strălucitor, cu greutatea specifică 8,65, care se topeşte la o temperatură relativ joasă. Nu prezintă modificări alotropice. Este moale, mai puţin dur decît zincul, dar mai dur decît staniul, avînd duritatea 2. Spre deosebire de zinc, poate fi prelucrat şi la rece şi la cald (120°).

Ca proprietăţi chimice, el se apropie mult de zinc, este însă mai puţin activ decît acesta şi are un caracter metalic mai pronunţat decît zincul. Este atacat mai greu de acizi şi nu reacţionează cu bazele, ca în cazul zincului ; la încălzire, oxidul de cadmiu se descompune în componenţi.

În toate combinaţiile sale cadmiul este bivalent şi otrăvitor.

Întrebuințări. Este folosit la obținerea aliajelor cu puncte joase de topire, care sînt utilizate la extinctoarele automate, la dispozitivele de siguranță, la rezervoarele cu amestecuri explozibile, la conductorii electrici; un astfel de aliaj este aliajul Wood (4 părți plumb, 2 părți staniu, 5 părți bismut și 2 părți cadmiu), care se topește la 76°. Mai este folosit la obținerea aliajelor de lipit în locul staniului (1 parte cadmiu înlocuiește 3—5 părți staniu). Aliajele cupru-cadmiu sînt utilizate drept conductori electrici. Cu cadmiu se mai acoperă tabla sau sîrma de fier, spre a o feri de ruginire și a mări rezistența metalelor față de agenții de coroziune în special față de apa de mare, procesul numindu-se cadmiere. Aliajele argint-cadmiu sînt mai moi și mai plastice decît argintul și sînt folosite în industria bijuteriilor.

COMBINAȚIILE CADMIULUI

În toate combinațiile cadmiul este bivalent. În general, multe combinații de ale cadmiului sînt asemănătoare ca proprietăți cu compușii zincului. Există însă și unele deosebiri și anume:

— oxidul de cadmiu CdO se descompune la cald în cadmiu și oxigen, pe cînd oxidul de zinc nu se descompune;

— hidroxidul de cadmiu $Cd(OH)_2$ nu este amfoter și nu se dizolvă în exces de hidroxizi alcalini ca cel de zinc;

— sulfura de cadmiu CdS, de culoare galbenă, este insolubilă în acizi diluați, spre deosebire de sulfura de zinc, albă, care este utilizată ca vopsea pentru pictură, sub numele de galben de cadmiu;

— sulfatul de cadmiu $CdSO_4$ are proprietăți antiseptice, fiind utilizat în medicină.

MERCURUL Hg

Stare naturală. Mercurul, numit și hidrargir sau argint viu, se află liber în natură în cantități mici, uneori aliat cu aur sau argint. Zăcămintele de mercur nativ sînt însă foarte reduse; astfel, în Spania, s-au găsit 2 tone mercur nativ, iar în America au fost găsite într-un zăcămînt 8 kg mercur nativ. Minereul cel mai important din care se extrage mercurul este sulfura mercurică HgS, de culoare roșie-strălucitoare.

Preparare. Poate fi obținut prin încălzirea cinabrului în prezența aerului sau în prezența fierului, conform reacțiilor:

$$HgS + O_2 = SO_2 + Hg$$

$$HgS + Fe = FeS + Hg$$

Proprietăți fizice. Este un metal alb, strălucitor, lichid la temperatura ordinară, care se topește la —38,87°. Mercurul pur nu udă sticla; păstrat în aer umed, după un timp oarecare murdărește sticla, întrucît el se impurifică. Este volatil chiar la temperatura camerei și fierbe la

356,9°. Greutatea specifică a mercurului este 13,55. Are proprietatea de a dizolva unele metale, formînd aliaje ce pot fi lichide sau solide, denumite amalgame; argintul, aurul şi sodiul dau foarte uşor amalgame.

Proprietăţi chimice. Mercurul este metalul cel mai puţin activ din această grupă, el cedează greu electronii săi.

În aer uscat, la temperatura camerei, mercurul nu se oxidează, iar în aer umed, se acoperă la suprafaţă cu un strat de oxid; la cald, el trece în oxid mercuric HgO, pentru ca la temperaturi ridicate oxidul mercuric să se descompună în mercur şi oxigen.

Apa pură nu atacă mercurul decît dacă conţine şi oxigen, sau oxid de carbon, bioxid de carbon sau hipoazotidă.

Acizii sulfuric şi clorhidric diluaţi, ca şi alcaliile, nu atacă mercurul; ei reacţionează însă uşor cu acidul azotic, dînd azotat mercuros sau azotat mercuric, după cantităţile de acid azotic şi mercur din soluţie:

$$6\,Hg + 8\,HNO_3 = 3\,Hg_2(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

$$3\,Hg + 8\,HNO_3 = 3\,Hg(NO_3)_2 + 2\,NO + 4\,H_2O$$

Acidul sulfuric concentrat atacă mercurul numai la cald. La mercur nu se cunosc hidroxizi din cauza instabilităţii lor:

$$Hg(OH)_2 = HgO + H_2O$$

Mercurul reacţionează cu halogenii şi cu sulful, chiar la temperatura camerei, dînd halogenura sau sulfura respectivă mercurică. Sărurile solubile de mercur sînt sulfaţii, azotaţii şi clorura mercurică.

Ca şi zincul şi cadmiul, mercurul are şi el tendinţa de a da naştere cu uşurinţă la combinaţii complexe, spre diferenţă de metalele alcalino-pămîntoase, ce nu dau naştere la complecşi.

În combinaţii mercurul este totdeauna bivalent, cu toate că el formează compuşi mercuroşi şi mercurici.

Aceasta se datoreşte faptului că în combinaţiile mercuroase există totdeauna doi atomi de mercur, uniţi între ei printr-o valenţă, astfel — Hg — Hg —, pe cînd în combinaţiile mercurice ambele valenţe ale atomului de mercur sînt disponibile —Hg—. Ionii mercuroşi şi mercurici vor fi deci următorii: ionul mercuros Hg_2^{++} şi ionul mercuric Hg^{++}.

Atît mercurul metalic cît şi combinaţiile lui sînt extrem de toxice.

Întrebuinţări. Este utilizat la umplerea termometrelor, manometrelor, barometrelor, pompelor de vid etc. Este folosit la obţinerea aurului sau a argintului, iar amalgamele de mercur sînt utilizate în tehnica dentară.

Argintarea şi aurirea prin foc constau din operaţii de formare a unor amalgame de aur sau de argint cu mercur şi din îndepărtarea prin distilare a mercurului. Este folosit şi la fabricarea fulminatului de mercur, utilizat ca detonant pentru explozii în mine.

Combinaţiile mercurului sînt folosite în agricultură, medicină, industrie, ca fungicide, agenţi de conservare, dezinfectanţi etc.

Scanned with OKEN Scanner

COMBINAȚIILE MERCUROASE MAI IMPORTANTE

Oxidul mercuros Hg_2O se obține prin tratarea sărurilor solubile mercuroase cu hidroxizi alcalini, conform reacțiilor:

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2\,NaOH = 2\,Na\,NO_3 + Hg_2(OH)_2$$
$$Hg_2(OH)_2 = Hg_2O + H_2O$$

Oxidul mercuros este instabil, descompunîndu-se încet în oxid mercuric și mercur metalic, astfel:

$$Hg_2O = HgO + Hg$$

Clorura mercuroasă Hg_2Cl_2, numită și calomel, poate fi obținută tratînd clorura mercurică cu mercur:

$$HgCl_2 + Hg = Hg_2Cl_2$$

Se mai prepară tratînd sărurile solubile mercuroase cu acid clorhidric sau cu clorură de sodiu:

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2\,NaCl = Hg_2Cl_2 + 2\,NaNO_3$$

Este o substanță albă, aproape complet insolubilă în apă; pentru această proprietate calomelul este folosit în medicină ca un dezinfectant slab al intestinelor, ca vermifug și vomitiv. Datorită insolubilității sale, calomelul nu este otrăvitor.

Clorura mercuroasă se dizolvă ușor în cloruri alcaline sau în clorură de amoniu, devenind în acest caz toxică.

Calomelul se descompune la lumină, conform reacției:

$$Hg_2Cl_2 = HgCl_2 + Hg$$

Cu amoniacul dă naștere unui precipitat cenușiu, format dintr-un amestec de clorură de mercur-amină (clorură amido-mercurică) și mercur metalic:

$$Hg_2Cl_2 + 2\,NH_3 = Hg + H_2NHgCl + NH_4Cl$$

Azotatul mercuros $Hg_2(NO_3)_2$ se obține tratînd acidul azotic diluat la rece cu mercur în exces:

$$6\,Hg + 8\,HNO_3 = 3\,Hg_2(NO_3)_2 + 2\,NO + 4\,H_2O$$

COMBINAȚIILE MERCURICE MAI IMPORTANTE

Oxidul mercuric HgO există sub două forme, oxidul roșu de mercur și oxidul galben. Primul se obține încălzind mercurul în aer, iar al doilea la tratarea sărurilor solubile mercurice cu hidroxizi alcalini, astfel:

$$2\,Hg + O_2 = 2\,HgO$$
$$Hg(NO_3)_2 + 2\,NaOH = Hg(OH)_2 + 2\,NaNO_3$$
$$Hg(OH)_2 = HgO + H_2O$$

Proprietățile chimice ale ambilor oxizi mercurici sînt analoage. Oxidul mercuric este greu solubil în apă, se disociază termic la 400°:

$$2\,HgO \rightleftharpoons 2\,Hg + O_2$$

Este folosit în medicină, făcîndu-se din el o alifie utilizată în tratamentul bolilor de ochi etc.

Clorura mercurică $HgCl_2$ numită și sublimat corosiv, poate fi preparată prin două metode.

a) Sintetic, trecînd clor peste mercur:

$$Hg + Cl_2 = HgCl_2$$

b) Tratînd sulfatul mercuric cu cloruri alcaline:

$$HgSO_4 + 2\,NaCl = HgCl_2 + Na_2SO_4$$

Este o substanță albă, sub formă de prisme lungi, foarte otrăvitoare, care sublimează; este relativ greu solubilă în apă rece, dizolvîndu-se mult mai ușor în halogenuri alcaline, ca de exemplu:

$$HgCl_2 + 2\,NaCl = Na_2\,[HgCl_4]$$

Soluția apoasă de sublimat nu conduce curentul electric, ea disociindu-se foarte puțin în ioni.

Este utilizată în medicină ca dezinfectant și la combaterea bolilor de piele. În cazul otrăvirilor cu sublimat se utilizează laptele sau albușul de ou drept antidot, datorită faptului că sublimatul coagulează albumina. Este utilizat și ca substanță conservantă pentru lemn.

Sulfura mercurică HgS există sub două forme, una roșie — care se află și în natură ca cinabru și se obține sintetic — iar alta neagră, numită metacianabarit, ce se obține prin tratarea sărurilor mercurice solubile cu hidrogen sulfurat conform reacțiilor:

$$Hg + S = HgS$$

$$HgCl_2 + H_2S = HgS + 2\,HCl$$

La cald, sulfura mercurică neagră trece în sulfură mercurică roșie. Forma stabilă sub 386° este cinabrul roșu, iar peste această temperatură, metacinabaritul.

Sulfura mercurică este insolubilă în apă, ca și în acizi diluați sau concentrați; se dizolvă însă în apă regală sau în sulfuri alcaline, dînd naștere (cu aceastea din urmă) la combinații complexe, astfel:

$$HgS + K_2S \rightleftharpoons K_2\,[HgS_2]$$

Sulfura mercurică este folosită ca vopsea, datorită insolubilității ei în apă și în acizi; ea este o combinație a mercurului, netoxică.

Azotatul mercuric $Hg(NO_3)_2$ se obține tratînd mercurul cu acid azotic fierbinte:

$$3\,Hg + 8\,HNO_3 = 3\,Hg\,(NO_3)_2 + 2\,NO + 4\,H_2O$$

Este o substanță ușor solubilă în apă, care în soluții diluate hidrolizează, formînd un precipitat de azotat bazic de mercur $HgO \cdot Hg(NO_3)_2$.

Scanned with OKEN Scanner

GRUPA CUPRU, ARGINT ŞI AUR

Tabelul 65

Elementul	Simbolul	Nr. de ordine	Greutatea atomică	Punctul de topire	Punctul de fierbere	Valenţa
Cupru	Cu	29	63,57	1 083°	2 340°	I, II
Argint	Ag	47	107,88	960,5°	2 150°	I, II
Aur	Au	79	197,2	1 053°	2 710°	I, III

Consideraţii generale. Deşi sînt electropozitive şi monovalente, aceste elemente se deosebesc mult de metalele alcaline. Astfel, metalele alcaline au pe ultimul strat electronic un singur electron, pe care-l pot pierde cu uşurinţă, ele dînd naştere numai la cationi monovalenţi ; cuprul, argintul şi aurul pot da naştere însă la combinaţii în care aceste metale sînt atît monovalente, cît şi bivalente sau trivalente.

Metalele alcaline au în penultimul strat electronic opt electroni, iar cuprul, argintul şi aurul au în acest strat 18 electroni.

Proprietăţile diferite ale acestor două grupe de elemente se datoresc probabil tocmai numărului diferit de electroni de pe penultimul strat, ceea ce dă dimensiuni diferite atomilor şi deci potenţiale de ionizare diferite elementelor din aceste două grupe.

Într-adevăr, în timp ce razele atomilor de potasiu, rubidiu şi cesiu sînt cuprinse între 2,36 şi 2,74 Å, cuprul, argintul şi aurul au raze mai mici, cuprinse între 1,27 şi 1,44 Å.

Potenţialul de ionizare a potasiului, rubidiului şi cesiului este 4,32 — 3,87 e. V. (electronivolţi), cuprul, argintul şi aurul au potenţiale de ionizare cuprinse între 7,72 şi 9,22 e. V.

Din cele de mai sus constatăm că la potasiu, rubidiu şi cesiu electronii se află mult mai îndepărtaţi de nucleu, din care cauză ei sînt cedaţi mult mai uşor decît în cazul cuprului, argintului şi aurului.

Potenţialul de ionizare reprezintă energia ce trebuie consumată spre a scoate un electron de la un atom. Constatăm că această energie este mult mai mică la potasiu, rubidiu şi cesiu, decît la cupru, argint şi aur, de unde şi energia mai mare de combinare a metalelor alcaline decît a cuprului, argintului şi aurului.

Din această cauză cuprul, argintul şi aurul pierd cu mult mai multă greutate electronul de pe ultima lor orbită decît metalele alcaline, ele oxidîndu-se mult mai greu ; hidroxizii lor fiind baze slabe, nu descompun apa etc.

În ceea ce priveşte electronii de pe penultimul strat, cu toate că ei sînt 18 şi deci ar trebui să formeze un strat stabil, la cupru, argint şi aur ei nu dau naştere unui strat pe deplin stabil, astfel că se poate pierde un electron în cazul cuprului şi argintului şi doi electroni în cazul aurului din stratul al doilea de electroni. Din această cauză cuprul şi argintul dau naştere şi la combinaţii bivalente, iar aurul şi la combinaţii trivalente.

Scanned with OKEN Scanner

Mai mult chiar, la cupru, tocmai combinațiile bivalente și la aur cele trivalente sînt combinațiile cele mai caracteristice. În mod obișnuit, argintul apare în combinațiile sale ca un element monovalent.

CUPRUL Cu

Stare naturală. Conținutul total de cupru din scoarța pămîntului este sub 0,01%. Se află în cantități mici în stare liberă, găsindu-se mai ales sub formă de combinații, cum ar fi : calcozina Cu_2S, cuprita Cu_2O, calcopirita $CuFeS_2$, malahitul $CuCO_3 . Cu(OH)_2$ și azuritul $2\,CuCO_3 . Cu(OH)_2$. Îl găsim și sub formă de silicați, iar în cantități foarte mici, în plante și animale.

Preparare. În general, minereurile de cupru sînt sărace în cupru ; ele au 2—7% cupru, restul fiind impurități. Pentru a putea obține cuprul din astfel de minereuri va trebui mai întîi să îmbogățim minereul în cupru, îndepărtînd o bună parte din gangă. Aceasta se face printr-o prăjire parțială a sulfurilor de cupru, în prezența unei cantități insuficiente de aer. Se obține astfel ceea ce poartă numele de mată cuproasă, care conține 30—45% cupru. Mata cuproasă se pune într-un convertizor, unde se face o oxidare parțială a sulfurii, pînă la oxid cupros. Aceasta va reacționa cu restul sulfurii cuproase, conform reacției :

$$Cu_2S + 2\,Cu_2O = 6\,Cu + SO_2$$

Astfel se obține cuprul brut, care conține 94—97% cupru. Obținerea cuprului pur se face prin rafinarea (afînarea) celui brut, pe cale termică sau pe cale electrolitică. Astăzi se folosește din ce în ce mai mult metoda electrolitică de afînare.

Metoda electrolitică constă în introducerea cuprului brut drept anod într-o baie electrolitică, iar catodul se face dintr-o tablă subțire de cupru pur. În baia electrolitică se introduce o soluție de sulfat de cupru. La trecerea curentului electric, cuprul de la anod trece în soluție și de aici se depune pe catod ; impuritățile cad în soluția de sulfat de cupru, dînd naștere unui nămol ce conține aur, argint, seleniu și celelalte metale ce se aflau în minereul de cupru. Astfel se obține „cuprul electrolitic" care este cel mai pur, avînd un conținut de 99,9% cupru. Electroliza are loc la o tensiune electrică de maximum 0,4 volți.

Proprietăți fizice. Este un metal de culoare roșiatică (arămie), strălucitor, foarte bun conducător de căldură și electricitate, relativ moale (duritatea 3), plastic, maleabil, ductil și tenace. Prin topire capătă proprietatea de a dizolva diferite gaze — ca CO și SO_2 etc. — pe care le elimină la solidificare. Nu prezintă modificări alotropice.

Proprietăți chimice. Din punct de vedere chimic, cuprul este un metal puțin activ. La temperatura ordinară se acoperă cu un strat subțire de oxid, care-l protejează de oxidare mai departe. La temperaturi ridicate el trece complet în oxid cupric CuO, de culoare neagră. Peste 800°, CuO pierde o parte din oxigenul său, trecînd în oxid cupros Cu_2O, de culoare roșie, iar la temperaturi mai mari se obține din nou cuprul metalic. Apa

nu are acțiune asupra cuprului. Se combină direct și cu sulful, halogenii și alte cîteva elemente. Într-o atmosferă umedă și care conține bioxid de carbon, cuprul trece în carbonat bazic $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, de culoare verde.

Reacționează ușor cu acizii, dînd cu acidul acetic un acetat bazic de cupru $Cu(CH_3—COO)_2 \cdot Cu(OH)_2$ -coclea la.

Întrucît se află în urma hidrogenului în scara tensiunilor, cuprul nu dislocuiește hidrogenul din acizi. Din această cauză, acidul clorhidric diluat sau acidul sulfuric diluat nu atacă cuprul. În prezența oxigenului din aer, cuprul este atacat de acești doi acizi; reacția cu acidul clorhidric are loc astfel:

$$2\,Cu + 4\,HCl + O_2 = 2CuCl_2 + 2\,H_2O$$

Cuprul este atacat de acizii minerali tari (diluați) și de acizii oxigenați concentrați; cu acidul azotic reacționează la cald conform reacției:

$$3\,Cu + 2\,HNO_3 = 3\,CuO + H_2O + 2NO$$
$$3\,CuO + 6\,HNO_3 = 3\,Cu(NO_3)_2 + 3\,H_2O$$

iar cu acidul sulfuric, conform reacțiilor:

$$Cu + H_2SO_4 = CuO + H_2O + SO_2$$
$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$$

Hidroxizii nu atacă cuprul. Hidroxizii cuproși și cuprici se obțin din sărurile solubile cuproase sau cuprice, tratate cu hidroxizi alcalini. Acestea sînt baze slabe, puțin disociate în ioni.

Cuprul dă naștere la combinații cuproase, monovalente și cuprice bivalente.

Soluțiile ce conțin ioni cuprici Cu^{++} sînt colorate în albastru. Chiar sărurile solide cuprice, care au în molecula lor apă de cristalizare, sînt albastre; sărurile cuprice fără apă de cristalizare sînt incolore. Aceasta ne arată că ionul cupric hidratat (cu cel puțin patru molecule de apă) este albastru, iar ionul cupric anhidru este incolor.

Dintre combinațiile cuprului, cele mai numeroase și mai stabile sînt cele bivalente.

Combinațiile volatile ale cuprului colorează flacăra în albastru sau în verde.

Cuprul are tendința de a da cu ușurință combinații complexe.

Întrebuințări. Cuprul ocupă primul loc, după fier, în ceea ce privește utilizarea sa industrială. Nu există nici o ramură a industriei moderne care să poată exista și să se poată dezvolta fără cupru sau fără aliajele lui.

Aliajul cupru-zinc este alama, aliajul cuprului cu staniul poartă numele de bronz, iar aliajele cuprului cu aluminiul, siliciul sau plumbul poartă numele de bronzuri speciale; aliajul cu nichel se numește constantan, argentan etc.

Cuprul singur este folosit în industria electrotehnică, la fabricarea sîrmelor electrice precum și la conductorii termici (schimbători de căldură, radiatoare etc.), la construirea cazanelor, cuve pentru evaporare,

Scanned with OKEN Scanner

cazane de distilare, serpentine etc. Este folosit la acoperirea cupolelor bisericilor, la confecționarea vaselor de bucătărie, în care caz acestea trebuie să fie cositorite, căci acizii organici din alimente atacă cuprul și sărurile de cupru sînt toxice.

Alamele servesc la fabricarea pieselor de mașini, a intrumentelor, bronzurilor, la fabricarea medaliilor, statuielor, vaselor, clopotelor etc.; argentanul este folosit la fabricarea instrumentelor muzicale și a tacîmurilor etc.

Cuprul este un element necesar pentru creșterea plantelor. Lipsa cuprului din plantă duce la apariția bolii numite „cloroză", precum și la încetarea creșterii plantei respective. Rolul fiziologic al cuprului se manifestă la formarea clorofilei și la producerea de enzime oxidative.

Cuprul este de asemenea necesar și pentru animale, ca un supliment al fierului la formarea hemoglobinei, jucînd un rol catalitic în procesele de oxidare din interiorul celulelor. Anemia este o boală datorită, între altele, și lipsei cuprului din organism.

COMBINAȚIILE MONOVALENTE ALE CUPRULUI

Oxidul cupros Cu_2O se găsește și în natură, purtînd numele de cuprit. Se prepară încălzind o sare cuprică cu hidroxizi alcalini, în prezența unei substanțe reducătoare, ca de exemplu formalină sau glucoză. Poate fi obținut și prin încălzirea puternică a cuprului în aer. Este de culoare roșie.

Clorura cuproasă CuCl se obține tratînd oxidul cupros cu acid clorhidric. Se mai prepară fierbînd o soluție de clorură cuprică cu acid clorhidric, în prezența cuprului sub formă de strunjitură:

$$CuCl_2 + Cu = 2\,CuCl$$

Este o substanță incoloră, insolubilă în apă.

Sulfura cuproasă Cu_2S se găsește în natură sub numele de calcozină. Ia naștere prin unirea directă a cuprului cu sulful la cald sau prin acțiunea bioxidului de sulf asupra cuprului la temperaturi înalte.

COMBINAȚIILE BIVALENTE ALE CUPRULUI

Oxidul cupric CuO se obține prin încălzirea puternică în aer a cuprului sub formă de pilitură. Se mai poate prepara și prin încălzirea unor săruri oxigenate ale cuprului, cum este carbonatul bazic de cupru sau azotatul cupric.

Este o substanță neagră, oxidantă; oxidul cupric poate oxida unele substanțe organice, în care caz el se reduce pînă la cupru metalic. La cald, oxidul cupric se descompune, conform reacției:

$$4\,CuO = 2\,Cu_2O + O_2$$

Hidroxidul cupric $Cu(OH)_2$ ia naștere la tratarea sărurilor cuprice solubile cu hidroxizi alcalini, astfel:

$$CuSO_4 + 2\,NaOH = Na_2SO_4 + Cu(OH)_2$$

Ea este o substanță solidă, de culoare albastră-deschis, fiind o bază foarte slabă. La cald, hidroxidul cupric se descompune chiar sub apă, trecînd în oxid cupric, conform reacției:

$$Cu\,(OH)_2 = CuO + H_2O$$

Are un caracter amfoter, reacționînd atît cu acizii, cît și cu bazele; astfel, el reacționează cu HCl și NaOH, conform reacțiilor:

$$Cu(OH)_2 + 2\,HCl = CuCl_2 + 2\,H_2O$$
$$Cu\,(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Cu(OH)_4]$$

O reacție analogă are loc și cu amoniacul, cu care dă de asemenea o combinație complexă (hidroxidul tetraamoniacocupric) astfel:

$$Cu(OH)_2 + 4\,NH_3 = [Cu(NH_3)_4]\,(OH)_2$$

Prima combinație complexă, denumită tretrahidroxocupriatul de sodiu, este o substanță albastră-violet, puțin stabilă; la diluarea cu apă a soluțiilor alcaline ale acestor compuși, ei se descompun, formînd hidroxidul cupric.

Disocierea electrolitică a tetrahidroxocupriatului de sodiu se face astfel:

$$Na_2\,[Cu(OH)_4] = 2\,Na^+ + [Cu(OH)_4]^{--}$$

Hidroxidul tetraamoniacocupric, este folosit în industrie ca „licoarea lui Scweitzer" la dizolvarea celulozei. Pe această proprietate se bazează obținerea mătăsii artificiale.

Hidroxidul tetraamoniacocupric se disociază electrolitic în alt mod decît tetrahidroxocupriatul de sodiu și anume ionul complex aici este cation:

$$[Cu(NH_3)_4]\,(OH)_2 = [Cu(NH_3)_4]^{++} + 2\,OH^-$$

Clorura cuprică $CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$ se obține prin tratarea oxidului cupric cu HCl:

$$CuO + 2\,HCl = CuCl_2 + H_2O$$

Se prezintă sub formă se cristale, ușor solubile în apă. Clorura cuprică are culoarea verde, în apă multă soluția este albastră. La cald se disociază termic, conform reacției:

$$2\,CuCl_2 \rightleftharpoons 2\,CuCl + Cl_2$$

iar cu acidul clorhidric și amoniacul dă naștere la combinații complexe:

$$CuCl_2 + 2\,HCl = H_2\,[CuCl_4]$$
$$CuCl_2 + 4\,NH_3 = [Cu(NH_3)_4]\,Cl_2$$

Scanned with OKEN Scanner

Sulfatul cupric $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ se mai numește piatră vînătă și are culoarea albastră.

Se obține prin dizolvarea cuprului în acid sulfuric la cald, în prezența unui curent de aer:

$$2\,Cu + 2\,H_2SO_4 + O_2 = CuSO_4 + 2\,H_2O$$

Prin încălzire piatra vînătă pierde apa de cristalizare, devenind anhidru $CuSO_4$, care este incolor. Absorbind apa din atmosferă, devine din nou albastru, trecînd deci din nou în $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Prin dizolvarea sulfatului de cupru în amoniac se obține combinația complexă sulfat tetraamoniacocupric, conform reacției:

$$CuSO_4 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]SO_4$$

Este toxic, distrugînd mai ales microorganismele. Se folosește la prepararea cuprului electrolitic, în galvanometrie, în tăbăcărie, la obținerea unor coloranți și în medicină, ca astringent și vomitiv.

Ca urmare a acțiunii lui toxice împotriva microorganismelor, este folosit la impregnarea lemnului spre a-l apăra de atacul ciupercilor, la stropirea pomilor și a viței de vie, împotriva manei, la saramurarea cerealelor pentru sămînță spre a le apăra de mălură și în general ca mijloc de luptă împotriva dăunătorilor plantelor agricole.

Carbonatul bazic de cupru $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ se află și în natură, ca malahit. Se prepară tratînd sărurile bivalente ale cuprului cu carbonat de sodiu, astfel:

$$2\,CuSO_4 + 2\,Na_2CO_3 + H_2O = CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + 2Na_2SO_4 + CO_2$$

Este de culoare verde, fiind utilizat la obținerea unor vopsele verzi sau albastre, ca și în pirotehnie.

Acetatul de cupru $Cu(CH_3-COO)_2 \cdot H_2O$ se obține la tratarea cuprului sau a oxidului de cupru cu acid acetic:

$$Cu + 2\,CH_3-COOH = Cu(CH_3-COO)_2 + H_2$$
$$CuO + 2\,CH_3-COOH = Cu(CH_3-COO)_2 + H_2O$$

Este utilizat la obținerea unor vopsele.

Acetoarsenitul de cupru $Cu(CH_3-COO)_2 \cdot Cu_3(AsO_3)_2$, numit și verde de Paris, avînd în constituția sa și cupru și arsen, este o substanță foarte otrăvitoare, folosită în agricultură, împotriva dăunătorilor.

ARGINTUL Ag

Stare naturală. Argintul se află în cantități foarte reduse în stare liberă; combinat îl găsim mai ales ca sulfură Ag_2S, numită și argentită fiind amestecată cu sulfură de plumb, de cupru, de stibiu sau de arsen. Se mai găsește de asemenea și ca clorură sau bromură de argint. În cantități mici se află și în apele marine.

Preparare. Argintul se obține astăzi mai ales ca produs secundar al prelucrării minereurilor de plumb sau de cupru. În aceste cazuri, argintul se acumulează în nămolurile formate cu ocazia rafinării electrolitice a plumbului sau cuprului brut.

Din aceste nămoluri el se extrage cu ajutorul zincului.

a) Extracția argintului direct din sulfură de argint se poate face tot cu ajutorul zincului, după ce însă minereul de argint a fost tratat cu cianură de sodiu, în prezența aerului. În acest caz au loc următoarele reacții chimice :

$$Ag_2S + 4\,NaCN + 2O_2 = 2\,Na\,[Ag(CN)_2] + Na_2SO_4$$
$$2\,Na\,[Ag(CN)_2] + Zn = Na_2\,[Zn(CN)_4] + 2\,Ag$$

Din nămolurile argintifere, arătate mai sus, argintul poate fi scos prin procedeele Pattinson sau Parkes.

b) *Procedeul Pattinson* constă în răcirea topiturii de argint, care conține și plumb ; primul va cristaliza plumbul, care va fi îndepărtat. Astfel se obține un amestec eutectic, ce are un conținut de 2,6 % argint. Separarea argintului din acest amestec se face prin procedeul „cupelării", care constă în topirea amestecului și oxidarea plumbului, prin introducerea unui curent de aer ; oxidul de plumb se adună la suprafață și este îndepărtat, în cazan rămînînd argintul.

c) *Procedeul Parkes* constă în adăugarea de zinc metalic în topitura de argint, care conține și plumb ; astfel, zincul formează cu argintul un aliaj ce se adună la suprafața topiturii și care este separat de plumb ; se oxidează apoi topitura de argint la 750°, cînd zincul se transformă în oxid, iar argintul nu.

Pentru obținerea argintului pur, acesta se rafinează pe cale electrolitică, într-un mod analog rafinării cuprului, în baia de electroliză punînd azotat de argint. Astfel se poate obține argint, a cărui puritate este de 99,99 %.

Proprietăți fizice. Este un metal alb, strălucitor, cu densitate mare (10,5), mai moale, mai ductil și mai maleabil decît cuprul. Este metalul care conduce cel mai bine curentul electric și căldura. În stare lichidă absoarbe unele gaze, pe care le elimină la solidificare. Nu prezintă modificări alotropice.

Proprietăți chimice. Face parte din grupa metalelor prețioase (cupru, argint, aur și metalele platinice), deoarece aceste metale nu se închid la culoare și nu-și pierd luciul la aer. Totuși, argintul este oxidat la temperaturi de peste 200°, iar ozonul îl oxidează chiar la temperatura camerei. Se combină ușor cu sulful ; hidrogenul sulfurat, în prezența oxigenului din aer, transformă argintul, la suprafața lui, chiar la temperatura camerei, în sulfură de argint neagră.

Halogenii reacționează cu argintul, mai ales în prezența apei, care joacă un rol catalitic, dînd halogenurile respective.

Acizii diluați nu atacă argintul, cu excepția acidului azotic diluat :

$$6\,Ag + 2\,HNO_3 = 3\,Ag_2O + H_2O + 2NO$$
$$3\,Ag_2O + 6\,HNO_3 = 6\,AgNO_3 + 3\,H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

Acidul sulfuric concentrat reacționează cu argintul, astfel :

$$2\,Ag + H_2SO_4 = Ag_2O + H_2 + SO_2$$
$$Ag_2O + H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + H_2O$$

Hidroxizii alcalini nu atacă argintul. În combinații, argintul este monovalent și foarte rareori bivalent.

Întrebuințări. Argintul este utilizat la fabricarea monedelor și bijuteriilor. În soluție coloidală — sub formă de colargol, protargol etc. — este folosit în medicină ca antiseptic, în special în bolile de ochi. Este utilizat mai ales sub formă de aliaj, deoarece nealiat, argintul este un metal moale. Se aliază mai ales cu cuprul. Cînd conținutul în argint este de peste 50%, aliajul este alb. Aliajele de argint — pe lîngă folosirea lor la fabricarea monedelor și a bijuteriilor — mai sînt folosite la confecționarea tacîmurilor, instrumentelor muzicale etc. Mai este utilizat la obținerea unor aliaje de lipit, la argintarea unor obiecte făcute din metale mai ieftine, în industria electrotehnică, la obținerea bromurii de argint folosite în fotografie, a azotatului de argint folosit în medicină și în industria oglinzilor etc.

COMBINAȚIILE ARGINTULUI

Oxidul de argint Ag_2O se obține prin tratarea azotatului de argint cu hidroxizi alcalini, conform reacțiilor :

$$AgNO_3 + NaOH = AgOH + NaNO_3$$
$$2\,AgOH = Ag_2O + H_2O$$

Hidroxidul de argint nu este stabil, pierde spontan apa, dînd oxidul de argint, de culoare brună.

Dacă introducem oxid de argint în multă apă, acesta se dizolvă în parte, soluția avînd proprietăți alcaline, ceea ce ne indică reacția :

$$Ag_2O + H_2O \rightleftharpoons 2\,AgOH$$

echilibrul fiind însă mult deplasat spre stînga.

Oxidul de argint se dizolvă cînd este pus într-o soluție de hidroxid de amoniu, dînd o combinație complexă, conform reacției :

$$Ag_2O + 4\,NH_3 + H_2O = 2\,[Ag(NH_3)_2]\,(OH)$$

Pe lîngă acest oxid de argint — în care argintul este monovalent — se cunoaște și combinația AgO sau Ag_2O_2, numită și bioxid sau peroxid de argint, care ia naștere prin tratarea argintului cu ozon.

Combinația AgO — în care argintul este bivalent — numită uneori bioxid, alteori peroxid, este foarte puțin stabilă. Este o pulbere neagră-cenușie, cu mari proprietăți oxidante. La temperatura camerei, AgO oxidează bioxidul de sulf în trioxid de sulf, iar amoniacul gazos îl trece în azot.

Scanned with OKEN Scanner

Halogenurile de argint. Argintul se combină ușor cu halogenii, dînd naștere la halogenurile respective: AgF, AgCl, AgBr, AgI. Se cunoaște și AgF_2, o combinație instabilă. Halogenurile monovalente se obțin industrial, prin tratarea azotatului de argint cu halogenura respectivă, astfel:

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl + NaNO_3$$

Fluorura, bromura și iodura de argint sînt galbene, iar clorura de argint este albă. Fluorura de argint este solubilă, iar celelalte halogenuri sînt insolubile în apă.

Sub influența luminii, halogenurile de argint suferă o reacție fotochimică, descompunîndu-se în elemente, astfel:

$$2\,AgCl = 2\,Ag + Cl_2$$

Argintul obținut în acest mod, este o pulbere fină, neagră. Datorită acestor reacți fotochimice, halogenurile de argint sînt folosite în fotografie.

Halogenurile de argint insolubile trec în soluție în prezența amoniacului, cianurii de potasiu, tiosulfatului de sodiu, conform reacțiilor:

a) $AgCl + 2\,NH_3 = [Ag(NH_3)_2]\,Cl$

b) $AgCl + 2\,NaCN = Na\,[Ag(CN)_2] + NaCl$

c) $AgCl + Na_2S_2O_3 = Na\,[AgS_2O_3] + NaCl$

Reacția *a* este utilizată în chimia analitică, reacția *b* este folosită la obținerea argintului din minereuri, iar reacția *c* este folosită la îndepărtarea excesului de halogenură de argint de pe clișeul fotografic. Combinațiile cianurilor complexe ale argintului sînt folosite la argintarea galvanică.

Azotatul de argint $AgNO_3$, numit și piatra iadului, se obține prin tratarea argintului cu acid azotic.

Este o substanță solidă, incoloră, cristalizată, ușor solubilă în apă. Are o acțiune oxidantă asupra substanțelor organice, el reducîndu-se pînă la argint metalic, negru; din această cauză atacă pielea, proprietate ce-l face a fi utilizat în medicină, la distrugerea puroiului din răni. Azotatul de argint este folosit la fabricarea oglinzilor; dacă se tratează azotatul de argint în soluție amoniacală cu acid tartric, argintul este pus în libertate și se depune pe pereții vasului de sticlă în care a fost soluția. De altfel, toți compușii argintului se reduc ușor, separîndu-se argintul. Dacă adăugăm la o soluție amoniacală de oxid de argint (într-un vas de sticlă), puțin formol sau glucoză și în acest caz se separă argintul pe suprafața vasului de sticlă.

AURUL Au

Stare naturală. Aurul se află în natură în cantități mici, mai ales în stare liberă. Îl găsim și sub formă de combinații, mai ales ca telurură de aur. Se află de asemenea în cantități mici în pirită, galenă și calcozină. Urme de aur nativ se găsesc și în nisipurile unor rîuri și în apa mărilor.

Preparare. Aurul se extrage din nisipurile aluvionare, printr-o spălare specială, aceasta neconstituind o metodă industrială.

Aurul se extrage din minereuri, prin amalgamarea rocilor aurifere sau a nisipurilor aurifere. Mercurul formează cu aurul din aceste roci sau nisipuri, mărunțite fin, un amalgam de aur. Se distilează mercurul, iar în vasul de distilare rămîne aurul.

Metoda cianurării se bazează pe proprietatea pe care o are aurul de a reacționa cu cianurile alcaline sau alcalino-pămîntoase și de a precipita apoi aurul cu zinc sau aluminiu. Reacțiile care au loc sînt următoarele :

$$4\,Au + 8\,NaCN + O_2 + 2\,H_2O = 4\,Na\,[Au(CN)_2] + 4\,NaOH$$
$$2\,Na\,[Au(CN)_2] + Zn = Na_2\,[Zn(CN)_4] + 2\,Au$$

Aurul brut, obținut prin una din metodele de mai sus, este retopit și rafinat (afinat), operație ce se face mai ales electrolitic.

Proprietăți fizice. Este un metal strălucitor, de culoare galbenă, cu densitate mare (19,3) ; este metalul care are cea mai mare maleabilitate și ductibilitate. Este bun conducător de căldură și electricitate, fiind inferior din acest punct de vedere numai argintului și cuprului.

Este un metal relativ moale ; aliat cu cantități mici din alte metale (cupru sau argint), duritatea aurului crește mult. Conținutul în aur (sau în argint) al unui aliaj se exprimă în „miimi". Astfel, aliajul aur-cupru, „800" reprezintă 800 părți aur și 200 părți cupru. Conținutul în aur dintr-un alaj se mai exprimă și în carate[1], printr-un carat înțelegînd cîte părți de aur se află în 24 părți aliaj. Astfel, aliajul de aur 14 carate înseamnă că 14 părți din aliaj sînt aur și 10 părți sînt cupru sau argint[1].

Aliajul aur-cupru are o culoare galbenă-roșiatică, iar aur—argint este galben-verzui.

Proprietăți chimice. Aurul nu intră în reacție cu oxigenul din aer și nici cu apa ; de asemenea nu este atacat de hidroxizii alcalini și nici de acizi. Este însă atacat de apa regală (un amestec de 3 părți acid clorhidric și 1 parte acid azotic). Reacțiile ce au loc sînt următoarele :

$$Au + 3\,HCl + HNO_3 = NO + AuCl_3 + 2\,H_2O$$

Clorura aurică astfel formată reacționează cu excesul de acid clorhidric, dînd naștere acidului tetracloroauric, astfel :

$$AuCl_3 + HCl = H\,[AuCl_4]$$

Este atacat de asemenea de halogeni, dînd trihalogenuri de aur (AuF_3, $AuCl_3$, $AuBr_3$), cu excepția iodului, cu care dă monoiodura de aur AuI, precum și de soluții de cianuri alcaline cum am văzut la metodele de obținere a aurului, dînd $Na[Au(CN)_2)]$.

Mercurul dizolvă aurul, dînd un amalgam de aur, solid dacă aurul este în cantitate mai mare de 15%.

---

[1] Denumirea de carat la diamante are un alt sens : în acest caz un carat este egal cu 0,02 g.

Aurul formează două feluri de combinații : auroase, în care aurul este monovalent și aurice, în care aurul este trivalent.

Întrebuințări. Este foarte rar utilizat în stare pură ; se aliază mai ales cu argintul, cuprul, platina, nichelul, zirconiul.

Aliajele de aur cu argint, cupru, cadmiu și zinc sînt utilizate în tehnica dentară, la fabricarea monedelor și a bijuteriilor.

În industrie, aliajele aurului sînt folosite la confecționarea sîrmelor pentru bobinarea rezistențelor în potențiometre, la fabricarea contactelor electrice pentru utilaje telefonice, la aurirea altor metale etc. ; aurul coloidal este folosit în medicină la combaterea tuberculozei pulmonare. De asemenea, combinațiile aurului sînt folosite în medicină și fotografie.

COMBINAȚIILE IMPORTANTE ALE AURULUI

Oxizii aurului. Se cunosc doi oxizi : oxidul auros Au_2O și oxidul auric Au_2O_3. Nici unul din acești oxizi nu se pot forma pe cale directă. Oxidul auric ia naștere prin producerea unor descărcări electrice între electrozi de aur și într-o atmosferă ce conține ozon. Este o pulbere castanie, puțin stabilă, ca și oxidul auros.

Halogenurile aurului. Cele mai importante halogenuri sînt clorura auroasă AuCl și clorura aurică $AuCl_3$. Clorura auroasă se obține încălzind clorura aurică la 185° :

$$AuCl_3 = AuCl + Cl_2$$

Este o pulbere de culoare galbenă, insolubilă în apă, care se solubilizează în cloruri alcaline, dînd naștere la combinații complexe :

$$AuCl + KCl = K\,[AuCl_2]$$

La temperaturi ridicate, clorura auroasă se descompune în aur și clor :

$$2\,AuCl = 2\,Au + Cl_2$$

Clorura aurică se obține sintetic, trecînd un curent de clor peste aur încălzit la 200° :

$$2\,Au + 3\,Cl_2 = 2\,AuCl_3$$

Este un corp cristalizat, roșu-brun, care la 185° dă naștere clorurii auroase :

$$AuCl_3 = AuCl + Cl_2$$

Clorura aurică reacționează cu acidul clorhidric, dînd naștere acidului tetracloroauric :

$$AuCl_3 + HCl = H\,[AuCl_4]$$

Acesta se obține și în cazul tratării aurului cu apa regală. Se prezintă sub formă de cristale aciculare, galbene, care cristalizează cu patru mole-

cule de apă. La încălzire, acidul tetracloroauric se descompune, formînd clorura aurică și dezvoltînd acid clorhidric :

$$H[AuCl_4] = HCl + AuCl_3$$

Sărurile acidului tetracloroauric sînt tetracloroaurații ; dintre aceștia, tetracloroauratul de sodiu $Na[AuCl_4]$ este o substanță care cristalizează foarte frumos.

Dacă tratăm sărurile aurice cu hidroxizi alcalin se obține *hidroxidul auric* $Au(OH)_3$, de culoare cărămizie ; prin încălzire acesta se deshidratează, trecînd în acid auric :

$$Au(OH)_3 = HAuO_2 + H_2O$$

Acidul auric are un caracter amfoter ; reacționează cu acizii, dînd naștere la acizi complecși, iar cu bazele la aurați, conform reacțiilor :

$$HAuO_2 + 4\,HCl = H[AuCl_4] + 2\,H_2O$$

$$HAuO_2 + NaOH = Na\,AuO_2 + H_2O$$

Toți compușii aurului se descompun ușor la cald, punînd în libertate aurul metalic.

GRUPA ELEMNETELOR FEROASE ȘI PLATINICE

În această grupă intră nouă elemente. Elementele acestei grupe se împart în două familii, primele trei formînd familia metalelor feroase, iar ultimele șase, familia metalelor platinice.

Familia elementelor feroase

Tabelul 56

Elementul	Simbolul	Nr. de ordine	Greutatea atomică	Punctul de topire	Punctul de fierbere	Valența
Fier	Fe	26	55,85	1 530°	3 000°	II,III,VI
Cobalt	CO	27	58,94	1 480°	2 900°	II,III,IV
Nichel	Ni	28	58,69	1 450	2 900°	II,III,IV

Considerații generale. Au doi electroni pe stratul electronic periferic, ele putînd ceda electronii și de pe penultimul strat.

Aceste trei elemente se aseamănă mult între ele. Fierul găsește asemănări, în ceea ce privește valența, cu elementul dinaintea sa — manganul — el fiind în combinații bi- tri- și hexavalent, iar nichelul se aseamănă cu elementul ce vine după el — cuprul.

FIERUL Fe

Stare naturală. Ca răspîndire, fierul este al patrulea element după oxigen, siliciu şi aluminiu, constituind 4,7% din scoarţa pămîntului.

În stare liberă îl găsim în cantităţi reduse în meteoriţi (ca impurităţi avînd nichel, carbon etc.); se crede că miezul pămîntului este format din fier şi nichel.

Sub formă de combinaţii îl găsim aproape în toate minereurile. În cantităţi mari se află ca:

1. oxizi — magnetită Fe_3O_4, hematită amorfă Fe_2O_3, oligist cristalizat Fe_2O_3, limonită $Fe_2O_3.H_2O$ sau $FeO(OH)$;
2. sub formă de carborat, siderită $FeCO_3$;
3. ca sulfuri — pirită FeS_2, cristalizată în sistemul cubic, marcasită FeS_2, cristalizată în sistemul rombic, calcopirită $FeCuS_2$.

În regnul animal el intră în constituţia hemoglobinei din sînge, se mai află în unele ape feruginoase, precum şi în apa de mare.

Preparare. Fierul chimic pur poate fi obţinut prin mai multe metode.

1. Se purifică clorura ferică şi se oxidează, obţinîndu-se oxidul feric Fe_2O_3; oxidul feric se reduce cu hidrogen, se topeşte fierul astfel obţinut într-o atmosferă oxidantă şi apoi se retopeşte în vid.
2. Mai poate fi obţinut fierul pur pe cale electrolitică supunînd electrolizei clorura feroasă, în amestec cu clorură de sodiu, la temperatura de 60°.
3. Se mai poate prepara prin disocierea termică a pentacarbonitului de fier $Fe(CO)_5$.

În industrie, fierul pur nu găseşte utilizări, el fiind prea moale şi topindu-se greu, aliajele lui însă, fonta şi oţelul, sînt foarte utilizate, de aceea vom arăta cum se prepară fonta şi oţelul în industrie.

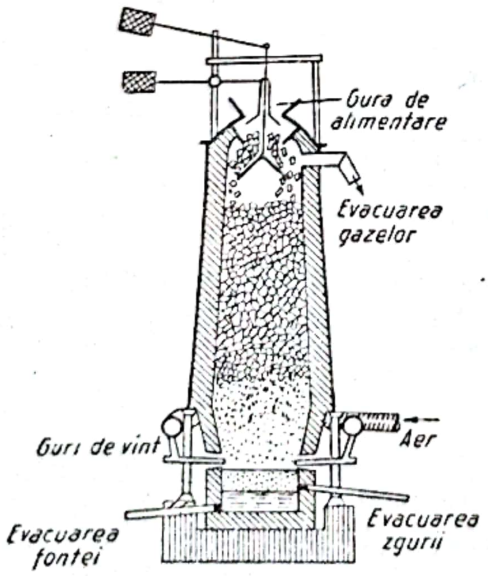


Fig 34 Cuptorul înalt *(după B. Necrasov)*

Obţinerea fontei se face în cuptoare înalte (fig. 34). Cuptorul înalt este un cuptor sub forma a două conuri, unite între ele prin circumferinţa cea mare, a cărei înălţime poate ajunge la 30 m şi diametrul de 6 m. Cuptorul este căptuşit în interior cu cărămizi refractare. În cuptorul înalt se introduce succesiv un strat de minereu de fier Fe_2O_3 şi unul de cox sau mangal. Se dă foc coxului sau mangalului şi se suflă aer cald în cuptor; în acest mod cărbunele arzînd se transformă în oxid de carbon:

$$2\,C + O_2 = 2\,CO$$

Dacă se obţine CO_2, acesta în prezenţa cărbunelui se reduce:

$$CO_2 + C = 2CO$$

Minereul de fier este redus de oxidul de carbon :

$$Fe_2O_3 + CO = 2\,FeO + CO_2$$

Oxidul feros poate fi redus, în partea de jos a cuptorului înalt pînă la fier :

$$FeO + C = Fe + CO$$

Întrucît în cuptorul înalt avem o temperatură foarte ridicată, în fierul topit se dizolvă carbonul din cuptor și astfel în loc să se obțină fier, se obține, în partea de jos a cuptorului, fontă.

Fonta brută este un aliaj al fierului cu 3—4,5% carbon, avînd drept impurități siliciu, mangan, fosfor și sulf.

Obținerea oțelului. Oțelul este un aliaj al fierului cu carbonul, acesta din urmă fiind de maximum 1,5%. El se obține din fontă, prin îndepărtarea din aceasta a unei părți a carbonului, precum și prin îndepărtarea impurităților de siliciu, mangan, fosfor, sulf. Obținerea oțelului se face prin mai multe procedee.

1. Procedeul Bessemer-Thomas. Într-un cuptor în formă de pară, numit convertizor, se introduce fonta topită (fig. 35). Convertizorul este căptușit cu cărămizi de silice sau de dolomită, după natura fontei. Se introduce prin fonta topită un curent de aer, în care caz carbonul din fontă arde, dînd naștere la CO și CO_2 ; siliciul și manganul din fontă se oxidează, formînd o zgură, a cărei compoziție este silicat de mangan sau silicat de fier, iar fosforul din fontă se oxidează trecînd în P_2O_5 și apoi în fosfat de calciu, cu ajutorul oxidului de calciu ce formează căptușeala cuptorului. Numai sulful se îndepărtează cu mare greutate, din care motiv minereurile de fier cu sulf nu sînt utilizate la obținerea oțelului, decît după ce s-a îndepărtat complet sulful din ele.

2. Procedeul Siemens-Martin constă în oxidarea carbonului din fontă, cu ajutorul minereului de fier ce se introduce în fonta topită sau chiar cu ajutorul fierului vechi. În ambele aceste procedee, spre a împiedica oxidarea fierului, spre sfîrșitul operației de obținere a oțelului se introduce în topitură feromangan, iar la urmă aluminiu, care are drept scop să împiedice oxidarea fierului, astfel :

$$FeO + Mn = MnO + Fe$$

$$2\,Al + 3\,FeO = Al_2O_3 + 3Fe$$

3. Mai poate fi obținut oțel și prin procedeul electric, în care caz eliminarea carbonului din fontă se face tot prin adăugarea de minereu de fier, cu deosebirea că încălzirea se face fără flacără,

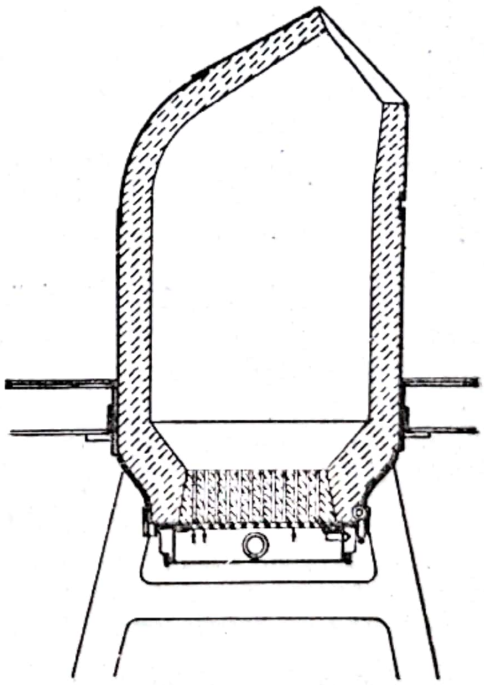


Fig. 35 — Convertizor Bessemer-Thomas

cu ajutorul curentului electric, evitîndu-se deci contactul dintre masa topită şi flacăra, care poate dăuna calităţile oţelului.

Proprietăţi fizice. Fierul pur este un metal alb-cenuşiu lucios; prezintă patru modificări alotropice : α, β, γ, δ. Modificarea α este stabilă pînă la 768° şi este feromagnetică, adică prezintă un magnetism exagerat, modificările β şi γ sînt stabile — prima între 768 şi 910°, iar a doua între 910 şi 1 310° — şi sînt paramagnetice, adică nu lasă să treacă prin ele liniile de forţă magnetică, magnetizarea dispărînd o dată cu încetarea cîmpului magnetic; modificarea δ este stabilă peste 1 390°, fiind tot paramagnetică.

Densitatea fierului pur este de 8,0—8,1, fiind un metal relativ moale (duritatea 4,5), ce poate fi sudat la roşu, prin forjare sau presare. Este ductil şi maleabil, putîndu-se forja, lamina şi trage în sîrme. Are o rezistenţă mecanică redusă; aliajele lui, dimpotrivă, sînt foarte rezistente. Conduce relativ bine curentul electric şi căldura. El are 19% din conductibilitatea electrică a argintului.

Oţelul este un aliaj al fierului cu carbonul avînd 0,5 — 1,5% carbon. Cînd conţinutul în carbon este sub 0,5%, avem fier forjabil sau oţel moale.

Calităţile oţelurilor depind de conţinutul în carbon. O dată cu creşterea cantităţii de carbon din oţel cresc şi duritatea, elasticitatea şi rezistenţa oţelului. Dacă la oţeluri se adaugă alte metale, în cantităţi reduse, se obţin oţelurile speciale, dintre care unele sînt inoxidabile, altele dure etc.; metalele care se adaugă în acest scop sînt : cromul, nichelul, manganul, molibdenul, wolframul, cobaltul etc.

Proprietăţi chimice. Fierul pur în masă compactă şi într-un aer uscat, lipsit de bioxid de carbon, nu se oxidează decît la suprafaţă, obţinîndu-se un strat de oxid protector pentru restul metalului. Pulberea de fier se oxidează însă chiar la temperatura camerei, fenomenul avînd loc cu dezvoltare de căldură şi lumină, de unde şi numele de fier piroforic dat pulberii fine de fier. Cînd fierul arde în aer sau în oxigen, el se transformă în Fe_3O_4, care este un oxid fero-feric.

Fierul tehnic însă, datorită impurităţilor sale, este uşor oxidat de aerul umed, chiar la rece, el se transformă în rugină, aceasta fiind un hidroxid de fier.

Fierul, datorită impurităţilor sale, formează la suprafaţa sa o infinitate de microelemente galvanice, fierul constituind polul pozitiv, iar impurităţile polul negativ. Din această cauză ia naştere o diferenţă de potenţial electric, care face ca apa din admosferă să se descompună în ioni de hidrogen care merg la catod şi în ioni de oxidril, care merg la anod. Radicalul de oxidril reacţionează cu fierul, conform reacţiei :

$$Fe + 2\,OH = Fe(OH)_2$$

Hidroxidul feros, format, în contact cu apa şi cu oxigenul ce se află dizolvat în apă, trece în hidroxid feric, conform reacţiei :

$$4\,Fe(OH)_2 + 2\,H_2O + O_2 = 4\,Fe(OH)_3$$

Astfel, fierul cu impurităţi ruginește la suprafaţa sa şi întrucît rugina este poroasă şi sfărîmicioasă, fenomenul de formare de micropile

galvanice se întinde și în interiorul fierului, el putînd rugini în toată masa sa.

Teoria aceasta a ruginirii fierului datorită formării micropilelor galvanice la suprafața lui este teoria electrochimică.

Incălzit într-un curent de clor, brom sau iod, fierul dă halogenura ferică respectivă, iar cu sulful, la cald, formează sulfura feroasă. La fel, la cald, se combină cu fosforul, siliciul, carbonul, dînd cu fosforul fosfurile Fe_3P, Fe_2P, cu siliciul siliciurile Fe_3Si sau $FeSi_2$, iar cu carbonul, carbura Fe_3C, numită și cementită.

Se dizolvă ușor în acizii clorhidric, sulfuric și azotic prezentînd însă fenomenul de pasivitate față de acizii azotic și sulfuric concentrați, datorită unui strat protector de oxizi ce se formează în acest caz la suprafața fierului.

Hidroxizii alcalini și cei alcalino-pămîntoși, în prezența bioxidului de carbon din aer, atacă fierul.

El precipită cuprul, argintul, stibiul, plumbul și staniul din soluțiile sărurilor lor.

În combinațiile sale, fierul este bivalent (combinații feroase), trivalent (combinații ferice), hexavalent (ferați), putînd da naștere și la combinații complexe.

Întrebuințări. Nu există nici o ramură a industriei care să nu utilizeze fier sau aliaje de ale fierului. Sînt folosite în industrie aliaje magnetice sau nemagnetice ale fierului, aliaje antiacide sau rezistente la temperaturi ridicate, oțeluri de tăiere rapidă sau inoxidabile etc., fierul fiind folosit ca component — în cantități reduse — chiar la obținerea unor aliaje neferoase, spre a le îmbunătăți calitățile (ca în cazul unor bronzuri sau al unor aliaje cu nichel).

Toate aliajele fierului utilizate în practică au mare rezistență mecanică, pot fi turnate, laminate, forjate și deci pot fi prelucrate cu ușurință.

Fierul se află în celula animală și în cea vegetală, sub formă de combinații organice și sub formă de ioni de fier liberi. Hemoglobina din sîngele mamiferelor este o substanță proteică, numită globină, cu o greutate moleculară foarte mare și care se unește cu o substanță colorantă numită hemul, ce conține în ea un atom de fier bivalent.

Se mai află în celulele animalelor și în unele enzime de oxidoreducere, denumite citocromi și ferment respirator, ce conțin în molecula lor cînd fier bivalent, cînd fier trivalent, ele jucînd un rol catalitic în procesul de oxidare a hranei în organism.

COMBINAȚIILE IMPORTANTE ALE FIERULUI

COMBINAȚII FEROASE

Combinațiile feroase, în stare anhidră, sînt în genere albe, iar cînd sînt hidratate sînt verzi.

Oxidul feros FeO poate fi obținut reducînd Fe_3O_4 cu hidrogen, sau reducînd Fe_2O_3 la 500° cu cărbune.

Scanned with OKEN Scanner

Este o pulbere neagră, piroforică, care la temperaturi ridicate trece în oxid feroferic și fier, conform ecuației :

$$4\,FeO \rightleftharpoons Fe_3O_4 + Fe$$

Hidroxidul feros $Fe(OH)_2$ se obține la tratarea sărurilor feroase solubile cu hidroxizi alcalini :

$$FeSO_4 + 2\,NaOH = Na_2SO_4 + Fe(OH)_2$$

Este de culoare albă, instabil, absorbind oxigenul din aer și trecînd în verde-închis, cu timpul devenind roșie-brună, datorită transformării lui în hidroxid feric :

$$4\,Fe(OH)_2 + 2\,H_2O + O_2 = 4\,Fe(OH)_3$$

Clorura feroasă $FeCl_2$ se obține la tratarea fierului cu acid clorhidric :

$$Fe + 2\,HCl = FeCl_2 + H_2$$

Este o substanță albă, cînd este anhidră. Cristalizează cu patru molecule de apă, avînd o culoare albastră-verzuie ; este instabilă în aer, oxidîndu-se în $FeCl_3$.

Sulfatul feros $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ se obține tratînd fierul sau oxidul feros cu acid sulfuric :

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2$$
$$FeO + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2O$$

Este o substanță cristalizată, de culoare verde-deschis. În aer se oxidează ușor, dînd sulfatul feric bazic, brun :

$$4\,FeSO_4 + O_2 + 2\,H_2O = 4\,Fe(OH)SO_4$$

Este utilizat sub numele de calaican la fabricarea cernelii, în vopsitorie, în medicină, drept conservant al lemnelor și în agricultură, împotriva dăunătorilor.

COMBINAȚII FERICE

Sînt combinații stabile, ce se obțin prin oxidarea celor feroase. Combinațiile ferice în apă hidrolizează puternic, dînd naștere hidroxidului feric roșu-brun.

Oxidul feric Fe_2O_3 se găsește sub forma a două modificări polimorfe : modificarea α numită și hematită, care se află și în natură și este de culoare neagră (în pulbere fiind roșie) și modificarea γ. Modificarea α se obține prin calcinarea hidroxidului feric, astfel :

$$2\,Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3\,H_2O$$

Se mai poate obține calcinînd carbonatul sau azotatul feros, sau prin arderea piritei.

Este utilizat la obținerea unei vopsele roșii, la poleirea sticlei sau a metalelor.

Scanned with OKEN Scanner

Modificarea γ poate fi obținută printr-o deshidratare lentă a hidroxizilor de fier.

Magnetita Fe_3O_4 se află în natură și se obține la calcinarea puternică a oxizilor fierului. Este un oxid mixt, feros și feric $FeO \cdot Fe_2O_3$, de unde și numele de oxid fero-feric.

Este neagră, insolubilă în acizi, feromagnetică, bună conducătoare de electricitate, fiind folosită la fabricarea electrozilor.

Hidroxidul feric $Fe(OH)_3$ se obține la tratarea sărurilor ferice solubile cu hidroxizi alcalini sau prin oxidarea hidroxidului feros, astfel :

$$FeCl_3 + 3\,NaOH = Fe(OH)_3 + 3\,NaCl$$
$$4\,Fe(OH)_2 + 2\,H_2O + O_2 = 4\,Fe(OH)_3$$

Este un precipitat roșu-brun, practic insolubil în apă, dînd cu ușurință soluții coloidale. Este o bază mai slabă decît hidroxidul feros, fiind utilizat drept antidot în cazul otrăvirilor cu arsen (cu care dă naștere la compuși insolubili) și la îndepărtarea din gaze a hidrogenului sulfurat.

Clorura ferică $FeCl_3$ se obține anhidră prin tratarea la cald a fierului cu un curent de clor uscat ; este de culoare brună, sublimează la cald și este higroscopică. Sub 750° formula clorurii ferice corespunde la Fe_2Cl_6 și numai peste 750° monomerul este stabil $FeCl_3$.

Se dizolvă în apă, soluția avînd o reacție acidă, datorită hidrolizei ; din soluție cristalizează o clorură ferică, care conține șase molecule de apă de cristalizare, deci $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$. Soluția de clorură ferică are proprietatea de a coagula albumina. Este folosită în medicină ca hemostatic în industria textilă ca mordant, în industria coloranților etc.

Sulfatul feric $Fe_2(SO_4)_3$ poate fi obținut tratînd oxidul feric cu acid sulfuric concentrat, sau oxidînd sulfatul feros cu acid azotic, conform reacțiilor :

$$Fe_2O_3 + 3\,H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3\,H_2O$$
$$6\,FeSO_4 + 2\,HNO_3 + 3\,H_2SO_4 = 3\,Fe_2(SO_4)_3 + 2\,NO + 4\,H_2O$$

La cald , sulfatul feric se descompune astfel :

$$Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3\,SO_3$$

din care cauză a fost utilizat la obținerea acidului sulfuric. Formează alaunі cu metalele alcaline, ca de exemplu $FeK(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, alaunі ce sînt izomorfi cu alaunii de crom sau de aluminiu.

Sulfatul feric este folosit în abatoare (hemostatic), la dezinfectarea apelor reziduale și în tăbăcărie ca mordant, la fel ca și alaunii ferici.

Ferații sînt combinații ale fierului hexavalent. Aceștia sînt instabili și se obțin prin tratarea soluției alcaline de hidroxid feric cu clor gazos, conform reacției :

$$2\,Fe(OH)_3 + 10\,KOH + 3\,Cl_2 = 2\,K_2FeO_4 + 6\,KCl + 8\,H_2O$$

Ferații alcalini sînt roșii, izomorfi cu sulfatul de potasiu sau sulfatul manganos. Acidul corespunzător feraților, acidul feric H_2FeO_4, nu se cunoaște pînă în prezent în stare liberă.

COMBINAȚII COMPLEXE ALE FIERULUI

Combinațiile complexe ale fierului se obțin prin tratarea sărurilor feroase sau a sărurilor ferice cu cianuri alcaline, conform ecuațiilor :

$$FeSO_4 + 2\,KCN = Fe(CN)_2 + K_2SO_4$$
$$Fe(CN)_2 + 4\,KCN = K_4[Fe(CN)_6]$$

sau

$$FeCl_3 + 3\,KCN = Fe(CN)_3 + 3\,KCl$$
$$Fe(CN)_3 + 3\,KCN = K_3[Fe(CN)_6]$$

Prima combinație complexă arătată $K_4[Fe(CN)_6]$ o numim ferocianură de potasiu, iar a doua $K_3[Fe(CN)_6]$ fericianură de potasiu sau hexacianoferatul de potasiu.

Ferocianura de potasiu este o substanță cristalizată, de culoare galbenă, iar fericianura de potasiu este roșie. La tratarea acestor săruri cu un acid se obțin acizii complecși corespunzători : acidul ferocianhidric $H_4[Fe(CN)_6]$ și acidul fericianhidric $H_3[Fe(CN_6)]$.

Deși conține radicalul cian (—CN), ferocianura de potasiu nu este otrăvitoare și este utilizată drept antidot în unele otrăviri, cum este cazul otrăvirilor cu cupru, cu care dă naștere ferocianurii de cupru $Cu_2[Fe(CN)_6]$, insolubilă. Atît ferocianura cît și fericianura găsesc utilizare în chimia analitică, la identificarea fierului feric și a celui feros.

COBALTUL ȘI NICHELUL

Stare naturală. Unii meteoriți conțin nichel în stare liberă ; sub formă de combinații întîlnim aceste elemente mai ales ca arseniuri, sulfoarseniuri sau silicați, ca de exemplu : smaltina $CoAs_2$, cobaltina CoAsS, milerita NiS, nichelina NiAs, gersdorfita NiAsS, garnierita, aceasta fiind un silicat dublu de magneziu și nichel etc. Nichelul este mai răspîndit decît cobaltul.

Preparare. Se prepară prin electroliza sărurilor sau din oxizii lor reduși cu cărbune și aluminiu, astfel :

$$Co_2O_3 + 3\,C = 2\,Co + 3\,CO$$
$$Co_2O_3 + 2\,Al = 2\,Co + Al_2O_3$$
$$NiO + C = Ni + CO$$

Proprietăți fizice. Cobaltul este de culoare albă-cenușie cu reflexe roz, iar nichelul este alb-gălbui, lucios. Sînt metale ductile, maleabile, rezistente la rupere. Sînt feromagnetice, feromagnetismul încetînd peste 356° în cazul nichelului și peste 1 075° în cazul cobaltului. Sub formă pulverulentă sînt piroforice și absorb gaze.

Proprietăți chimice. La temperatura ordinară nu reacționează cu oxigenul din aer sau cu apa ; la cald formează cu oxigenul diferiți oxizi.

Scanned with OKEN Scanner

Nu sînt atacate de acizii clorhidric și sulfuric diluați; reacționează însă cu acidul azotic diluat. Acizii azotic și sulfuric concentrați nu le atacă, ele prezentînd fenomenul de pasivitate față de acești acizi.

La cald reacționează cu halogenii, sulful, fosforul, arsenul, antimoniul, staniul, zincul, borul și siliciul. Nu se combină cu azotul.

Întîlnim la cobalt combinații cobaltoase — bivalente — și cobaltice — trivalente — iar la nichel, mai ales combinații bivalente. Dau cu ușurință naștere la complecși. Soluțiile apoase ale sărurilor cobaltului bivalent sînt roz-roșii, iar cele anhidre sînt albastre. Ionul nichel hidratat este verde deschis, iar combinațiile amoniacale sînt albastre.

Întrebuințări. Cobaltul și nichelul introduse în oțeluri, dau naștere la oțeluri speciale. Nichelul mai este folosit și la nichelarea obiectelor de fier, spre a le feri de rugină. Sub formă de pulbere, nichelul este folosit drept catalizator în reacțiile de hidrogenare sau de oxidare, iar oxidul de cobalt este utilizat drept catalizator la oxidarea amoniacului.

Sărurile organice de cobalt — ca naftenații, linoleații — au proprietatea de a mări mult sicativitatea uleiurilor, acestea fiind folosite în industria vopselurilor și a lacurilor.

Oxizi acestor elemente mai sînt folosiți în ceramică, la obținerea smalțurilor, în industria sticlei etc.

Unii izotopi de cobalt sînt folosiți astăzi la combaterea cancerului, rolul cobaltului sau al nichelului în organism fiind de a transporta oxigenul în celulele bolnave ale organismului.

Aliajele de nichel sau de cobalt găsesc numeroase utilizări; dintre acestea, argentanul sau argintul nou, nichel-cupru-zincul, constantanul (nichel-cupru) etc., sînt folosite la construcția de vase maritime, a avioanelor, în industria chimică etc.

Unele aliaje cu cobalt sînt foarte dure; astfel, aliajul cobalt-wolfram-crom (numit stelit) este foarte dur, rezistent la agenții chimici, avînd un punct de topire foarte ridicat.

COMBINAȚIILE MAI IMPORTANTE ALE COBALTULUI ȘI NICHELULUI

Hidroxidul cobaltos $Co(OH)_2$ se obține din sărurile cobaltoase solubile, prin tratarea acestora cu hidroxizi alcalini; la început soluția este albastră, ea înroșindu-se în mediul slab alcalin.

La cald, hidroxidul cobaltos trece în oxid cobaltos CoO, de culoare verde-cenușie. Se combină cu diferiți oxizi; astfel, cu oxidul de aluminiu la calcinare dă aluminat de cobalt $Co(AlO_2)_2$, de culoare albastră, combinație numită albastrul lui Thénard; acesta este utilizat în pictură și ca email.

Clorura cobaltoasă $CoCl_2$ se obține sau sintetic, sau din hidroxidul cobaltos tratat cu acid clorhidric. Anhidră este albastră; cu o moleculă de apă de cristalizare $CoCl_2 \cdot H_2O$ este albastră-violet, cu două molecule de apă de cristalizare $CoCl_2 \cdot H_2O$ este roz-violet, cu patru molecule este roșiatică, iar cu șase este roz.

Este utilizată la obținerea cernelii simpatice și la cercetarea umidității ce se află în atmosferă; cînd timpul este uscat, hîrtia albastră iar cînd în atmosferă este umiditate, ea devine roz.

Hidroxidul cobaltic $Co(OH)_3$ este de culoare brună și se obține prin oxidarea la aer a hidroxidului cobaltos, astfel:

$$4\,Co(OH)_2 + H_2O + O_2 = 4\,Co(OH)_3$$

Hidroxidul cobaltic are o reacție alcalină. La tratarea acestuia cu acizi nu se obțin însă săruri cobaltice, ci se dezvoltă oxigen, formîndu-se săruri cobaltoase, astfel:

$$4\,Co(OH)_3 + 4H_2SO_4 = 4\,CoSO_4 + 10\,H_2O + O_2$$

Dintre combinațiile complexe ale cobaltului, importantă este sarea hexanitrocobaltiatul de sodiu $Na_3[Co(NO_2)_6]$, utilizată ca reactiv în chimia analitică, pentru identificarea potasiului, a rubidiului sau a cesiului.

Oxidul de nichel NiO se obține la calcinarea hidroxidului carbonatului sau a azotatului de nichel. Este o pulbere cenușie-verde, insolubilă în apă, solubilă în acizi.

Hidroxidul de nichel $Ni(OH)_2$ se obține cînd tratăm sărurile solubile de nichel cu hidroxizi alcalini. Este de culoare verzuie, solubil în acizi și în amoniac.

Clorura de nichel $NiCl_2$ se obține anhidră, pe cale sintetică, cînd este de culoare galbenă; cristalizată cu șase molecule de apă de cristalizare $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ este verde.

Sulfatul de nichel $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ este o substanță verde ca smaraldul, formînd cristale foarte frumoase.

Hidroxidul nichelic $Ni(OH)_3$ se obține prin tratarea hidroxidului nichelos cu oxidanți puternici. El are proprietăți asemănătoare cu hidroxidul cobaltic.

Familia elementelor platinice

(ruteniu, rodiu, paladiu, osmiu, iridiu și platinul)

Tabelul 57

Elementul	Simbolul	Nr. de ordine	Greutatea atomică	Punctul de topire	Punctul de fierbere	Valența
Ruteniu . .	Ru	44	101,7	2 450°	circa 4 000°	II-IV, VI-VIII
Rodiu . . .	Rh	45	102,91	1 980°	„ 2 500°	III, IV
Paladiu . .	Pd	46	106,7	1 555°	„ 2 200°	II,III, IV
Osmiu . . .	Os	76	190,2	2 700°	„ 4 400°	II-IV, VI-VIII
Iridiu . . .	Ir	77	193,1	2 400°	„ 4 400°	III,IV,VI
Platin . . .	Pt	78	195,23	1 750°	„ 4 050°	II,III,IV,VI

Stare naturală. Se află în natură în stare nativă, amestecate cu aur, cupru, fier etc., sub formă de grăunți, numiți pepite. În acestea, platina se află în cantitatea cea mai mare, iar ruteniul în cantitatea cea mai redusă.

Scanned with OKEN Scanner

Preparare. Pentru eliminarea impurităților se tratează minereurile platinice mai întîi cu acid azotic, care îndepărtează cuprul și zincul și apoi cu apă regală, care formează cu metalele platinice combinații complexe, ca de exemplu acidul hexacloroplatinic $H_2[PtCl_6]$. Se tratează această soluție cu clorură de amoniu, dînd cloroplatinat sau cloroiridiat de amoniu $(NH_4)_2[PtCl_6]$ sau $(NH_4)_2[IrCl_6]$. Se calcinează amestecul și se obține buretele de platin, ca o masă spongioasă. Dacă acest burete de platin este topit la o flacără oxihidrică se obține un aliaj platin-iridiu, care se folosește ca atare, fără a mai separa platina de iridiu.

Proprietăți fizice. Sînt metale lucioase, de culoare albă-argintie, care se topesc și fierb la temperaturi foarte ridicate. Osmiul este metalul cu densitatea cea mai mare (22,5), după care urmează iridiul (22,4) și apoi platina (21,5), celelalte trei avînd densități mai mici (cuprinse între 11,9 și 12,5).

Ruteniul și osmiul au duritate mare și sînt casante; și iridiul este dur, dar nu este casant. Celelalte trei metale platinice sînt mai puțin dure, dar mai maleabile și ductile.

Paladiul și platina au proprietatea de a absorbi unele gaze, ca de exemplu hidrogenul sau oxigenul.

Proprietăți chimice. Nu reacționează cu oxigenul din aer și nici cu apa la temperatura ordinară. La o încălzire puternică, ele dau următorii oxizi: RuO_4, Rh_2O_3, PdO, OsO_4, IrO_2. Platina nu reacționează direct cu oxigenul; poate da și ea oxizi, dar pe cale indirectă. Constatăm că în oxidul de ruteniu și în cel de osmiu, aceste metale sînt octovalente; acești doi oxizi împreună cu octoflorura de osmiu OsF_8 sînt singurele combinații în care un element are valența 8.

Nu intră în reacție cu nici un acid, cu excepția paladiului, care reacționează cu acidul azotic. Apa regală atacă aceste metale, formînd combinații complexe, sub formă de cloroacizi.

Metalele platinice topite cu hidroxizi alcalini dau combinații numite osmiați, ruteniați etc., în care elementul respectiv se comportă ca metaloid, avînd valența 6. Astfel se cunosc K_2OsO_4, K_2RuO_4 etc.

La cald, tratate cu halogeni, sulf, fosfor, ele dau naștere la halogenuri, sulfuri, fosfuri.

Întrebuințări. Platina este utilizată la confecționarea bijuteriilor, a vaselor de laborator, în dentistică și drept catalizator. Aliajele platinei cu rodiul, iridiul sau ruteniul sînt folosite la confecționarea termoelementelor, cu ajutorul cărora se măsoară temperaturile înalte în cuptoare.

Paladiul este folosit în industria electrotehnică, în cea chimică, la confecționarea bijuteriilor și drept catalizator. În industria electrotehnică este folosit la prepararea contactelor electrice în telefonie, și la confecționarea unor aparate electrotehnice. În industria chimică este folosit drept catalizator, sub formă de paladiu coloidal, la hidrogenarea uleiurilor vegetale, iar aliat cu platina, sub formă de sită, în procesul de oxidare a amoniacului în acid azotic. Aliat cu platina sau aurul este folosit la confecționarea capacelor pentru ceasornice, a instrumentelor chirurgicale, și în tehnica dentară cu el se acoperă unele metale (mai ales obiectele de cupru sau argint), operația numindu-se paladizare.

Scanned with OKEN Scanner

Iridiul este folosit la confecționarea etaloanelor internaționale ale metrului și kilogramului.

Iridiul și ruteniul sînt utilizate la confecționarea vîrfurilor penițelor de stilouri, osmiul la confecționarea filamentelor pentru becurile electrice, iar rodiul, la construirea reflectoarelor pentru proiectoare, el avînd o mare capacitate de reflecție.

COMBINAȚIILE ELEMENTELOR PLATINICE

În general, combinațiile metalelor platinice nu și-au găsit pînă în prezent utilizări practice decît în mică măsură. Ele au valențe foarte diferite și au tendința de a forma cu ușurință combinații complexe.

Combinațiile oxigenate importante ale ruteniului. Ruteniul dă naștere la doi oxizi, bioxidul de ruteniu RuO_2 și tetraoxidul de ruteniu RuO_4. Cu excepția osmiului, ruteniul se oxidează mai ușor decît toate celelalte metale platinice.

Bioxidul de ruteniu se obține prin arderea ruteniului la temperaturi înalte în atmosferă oxidantă, iar tetraoxidul de ruteniu prin calcinarea ruteniului la peste 1 000°, în curent de oxigen.

Tetraoxidul de ruteniu este un corp cristalin, de culoare galbenă-aurie, care emană miros de ozon; se topește la 25,5° și fierbe la circa 100°. Este un oxidant puternic.

Combinațiile oxigenate importante ale rodiului. Dintre oxizii rodiului avem Rh_2O_3, care se obține încălzind triclorura de rodiu în curent de oxigen, la 800°. La 1 113°, trioxidul pierde oxigen, trecînd în monooxid RhO, iar apoi în suboxid Rh_2O, ambii fiind instabili. Se cunoaște și bioxidul de rodiu RhO_2, care se obține topind rodiu cu hidroxid de potasiu și azotat de potasiu, la 800°.

Combinațiile importante ale paladiului. Paladiul este mult mai activ decît celelalte metale platinice; el reacționează cu acidul azotic concentrat și fierbinte, iar între 700 și 900° reacționează cu oxigenul, dînd oxidul PdO.

Paladiul formează cu hidrogenul soluții solide. Absorbția de hidrogen în paladiu este maximă la temperatura camerei și ea depinde de gradul de finețe al paladiului. La 20°, paladiul dizolvă pînă la 800 volume hidrogen, iar la 1 400°, numai 8 volume hidrogen.

Paladiul ținut în aer se acoperă cu un strat protector de oxid PdO; la temperaturi ridicate, oxidarea lui mai departe este foarte lentă. Se cunosc următorii oxizi: Pd_2O, PdO, Pd_2O_3 și PdO_2. Oxidul de paladiu PdO se obține calcinînd azotatul de paladiu sau descompunînd prin hidroliză la fierbere o soluție de sare de paladiu. Bioxidul de paladiu se obține numai în stare hidratată $PdO_2 \cdot nH_2O$, tratînd cu ozon sărurile de paladiu, în mediul alcalin, conform reacției:

$$Na_2[PdCl_4] + 2\ NaOH + O_3 + H_2O = 4\ NaCl + O_2 + PdO_2 \cdot 2\ H_2O$$

La cald, bioxidul de paladiu se descompune prin simplă fierbere cu apă în oxid de paladiu PdO și oxigen.

Scanned with OKEN Scanner

Clorura paladoasă $PdCl_2$ se reduce foarte ușor pînă la metal, cu ajutorul oxidului de carbon.

Combinațiile importante ale osmiului. Ca proprietăți chimice, osmiul se aseamănă mult cu ruteniul.

Osmiul la cald descompune vaporii de apă. El are proprietăți catalitice mai reduse decît paladiul. Oxidarea osmiului fin divizat în aer începe la 212°, iar în oxigen curat începe la temperatura camerei. La oxidarea osmiului se formează tetraoxidul de osmiu OsO_4, cu miros înțepător și acțiune toxică asupra animalelor. Osmiul se poate oxida chiar și încălzit în vapori de apă. Tetraoxidul de osmiu OsO_4 este incolor, se topește la 39,5° și fierbe la 130°, fiind cel mai stabil oxid al osmiului. Este utilizat drept catalizator. Se mai cunosc: OsO, OsO_2 și Os_2O_3.

Osmiul mai dă o combinație, în care el este octovalent și anume octofluorura de osmiu OsF_8, care se obține prin trecerea rapidă a unui curent de flour la 250° peste osmiu; această combinație se topește la 34,5° și fierbe la 47,3°. Octofluorura de osmiu are proprietăți oxidante foarte pronunțate, descompunînd apa în tetraoxid de osmiu și acid fluorhidric, conform ecuației:

$$OsF_8 + 4\,H_2O = OsO_4 + 8\,HF$$

Combinații oxigenate cele mai importante ale iridiului. Iridiul fin divizat, încălzit în aer, dă un amestec de oxizi: IrO, Ir_2O_3, IrO_2 și IrO_3.

Trioxidul de iridiu Ir_2O_3 se obține prin prăjirea sulfurii de iridiu sau prin încălzirea unor săruri de iridiu cu carbonați. Încălzind Ir_2O_3 la 400°, acesta trece în IrO_2 și oxigen.

Combinațiile cele mai importante ale platinei. Platina nu reacționează direct cu oxigenul. Încălzind platina în flacăra albă a gazului de iluminat, ea se acoperă cu un strat de funingine; arzînd carbonul format, platina devine casantă. Platina dizolvă cantități mari de gaze, mai ales hidrogen sau oxigen. În ceea ce privește solubilitatea hidrogenului în platină, ea se comportă diametral opus paladiului, dizolvînd cu atît mai mult hidrogen, cu cît temperatura este mai ridicată. Nu s-a putut stabili precis dacă există hidruri de platină. Prin platină poate difuza hidrogenul, dar nu pot difuza o serie de combinații ce au în molecula lor hidrogen, ca de exemplu metanul; nici azotul și nici argonul nu difuzează prin platină.

Platina nu poate fi oxidată direct, ea avînd cea mai mică afinitate pentru oxigen dintre toate metalele platinice. Indirect s-a obținut monoxidul de platină PtO, care la încălzire se descompune în platină metalică și oxid de platină. Se mai cunosc Pt_2O_3, PtO_2 și PtO_3, primele două fiind obținute numai hidratate. Cu clorul platina dă naștere la două cloruri: clorura platinoasă $PtCl_2$ și clorura platinică $PtCl_4$. Clorura platinică se obține prin încălzirea acidului hexacloroplatinic în atmosferă de acid clorhidric. La cald, clorura platinică se disociază termic trecînd în clorură platinoasă, reacția fiind reversibilă:

$$PtCl_4 \rightleftharpoons PtCl_2 + Cl_2$$

Scanned with OKEN Scanner

Cînd tratăm platina cu apă regală se obţine acidul hexacloroplatinic $H_2[PtCl_6] \cdot 6\,H_2O$, sub formă de cristale roşii-brune. Sărurile acidului hexacloroplatinic se numesc hexacloroplatinaţi. Hexacloroplatinatul de potasiu este insolubil şi sub această formă poate fi identificat potasiul din sărurile lui, tratate cu acid hexacloroplatinic.

La tratarea acidului hexacloroplatinic cu alcalii se obţine un precipitat brun de H_4PtCl_4, care este acidul platinic; în exces de hidroxizi alcalini se obţin săruri numite platinaţi.

Se cunosc şi săruri provenite de la acidul hexacloroplatinos $H_2[PtCl_4]$, acestea numindu-se hexacloroplatiniţi, precum şi săruri provenite de la acidul tetracianoplatinos $H_2[Pt(CN)_4]$, ca de exemplu tetracianoplatinitul de bariu $Ba[Pt(CN)_4]$, care prezintă o fluorescenţă intensă cînd este supus razelor X sau razelor ultraviolete, ceea ce face să fie utilizat la obţinerea ecranelor flourescente pentru radiografie.

GRUPA MANGAN, TEHNEŢIU ŞI RENIU

Tabelul 58

Elementul	Simbolul	Nr. de ordine	Greutatea atomică	Punctul de topire	Punctul de fierbere	Valenţa
Mangan	Mn	25	54,93,	1 260°	1 900°	II,III,IV,VI,VII
Tehneţiu	Tc	43	circa 98			
Reniu	Re	75	186,31	3 170°		II,III,IV,VI,VII

Consideraţii generale. Elementul tehneţiu, denumit şi mazuriu (Ma), a fost pus în evidenţă la dezintegrarea molibdenului bombardat cu neutroni; existenţa lui în natură nu a fost dovedită pînă în prezent; reniul se află în natură în cantităţi extrem de mici. Manganul, din punct de vedere al valenţei, seamănă cu halogenii; are valenţa maximă 7, el putînd fi în combinaţii şi bi-, tri-, tetra- şi hexavalent. Asemănarea dintre mangan şi halogeni are loc mai ales în combinaţiile în care el este heptavalent.

În stratul periferic electronic el are doi electroni, cedînd electronii săi şi din stratul al doilea de electroni.

MANGANUL Mn

Stare naturală. Manganul nu se află liber în natură, ci sub formă de combinaţii; combinaţia cea mai răspîndită este bioxidul de mangan (piroluzita) sau polianita MnO_2, după care urmează braunita Mn_2O_3, hausmanita Mn_3O_4, dialogita $MnCO_3$, manganita $MnO(OH)$, rodomitul $MnO \cdot SiO_2$, alabandina MnS etc.; de obicei, minereurile de fier conţin totdeauna şi mangan. Îl găsim şi în vieţuitoare, el fiind un element indispensabil vieţii.

Preparare. Se prepară aluminotermic, reducînd oxidul Mn_3O_4 cu aluminiu, astfel:

$$3\,Mn_3O_4 + 8\,Al = 9\,Mn + 4\,Al_2O_3$$

Scanned with OKEN Scanner

Reducerea nu poate fi făcută cu cărbune, deoarece în acest caz se obţine carbura de mangan. Mai poate fi obţinut prin electroliza unei soluţii de sulfat manganos; manganul se depune la catod, în stare foarte pură.

Proprietăţi fizice. Este un metal alb-cenuşiu, asemănîndu-se la culoare cu fierul. Se cunosc în prezent patru modificări alotropice, printre care o modificare este maleabilă. Modificarea alotropică comună a manganului — manganul α — este stabilă pînă la 727°, manganul β este stabil între 727—1 101°, manganul γ între 1 101 şi 1 137°, după care la temperaturi mai mari, avem manganul δ.

Manganul α are densitatea 7,464, duritate ridicată, el fiind casant; manganul γ este maleabil şi rezistent. Manganul cu mici cantităţi de impurităţi este dur şi casant. Cînd conţine carbon este negru ca fonta.

Manganul aliat cu aluminiul şi zincul dă naştere unui aliaj cu proprietăţi feromagnetice, deşi nici unul din aceste metale în stare elementară nu prezintă un magnetism exagerat.

Proprietăţi chimice. Se oxidează numai la suprafaţă în aerul umed, stratul protector de oxid astfel format apărînd metalul de a fi oxidat mai departe, chiar la cald. Fin divizat sau topit se oxidează uşor, dînd naştere la o serie întreagă de oxizi aceştia avînd un caracter bazic sau acid; astfel, în oxidul MnO are un caracter slab bazic, pentru ca în heptaoxidul de mangan Mn_2O_7 să aibă un caracter puternic acid. Apa reacţionează la cald cu manganul.

Se dizolvă uşor în acizi diluaţi, dînd sarea respectivă de mangan şi hidrogen. Se combină uşor cu mulţi metaloizi, ca de exemplu cu halogenii, sulful, azotul, fosforul, carbonul, siliciul şi borul. Nu se combină direct cu hidrogenul.

În combinaţiile bi- şi trivalente, el joacă rolul de cation pentru ca în cele hexa- şi heptavalente să funcţioneze numai ca anion, putînd da naştere la acizi; heptaoxidul de mangan este o anhidridă şi anume anhidrida acidului permanganic $HMnO_4$.

Intrebuinţări. Este utilizat la acoperirea unor metale, fiind un protector mai bun al metalelor decît zincul. Sub formă de feromangan este folosit ca dezoxidant şi desulfurant al fontelor şi oţelurilor. Este utilizat la obţinerea aliajelor; adăugat oţelului, îmbunătăţeşte multe din proprietăţile acestuia, ca de exemplu adîncimea de călire, maleabilitate, sudarea, rezistenţa la uzură şi lovire etc. Adăugat la metalele neferoase, măreşte rezistenţa metalelor la coroziune, duritate etc. Aliat cu cuprul şi nichelul dă naştere aliajului numit manganin, utilizat în electrotehnică la confecţionarea bobinelor de rezistenţă, deoarece conductibilitatea electrică a manganinului nu variază decît foarte puţin cu temperatura.

COMBINAŢIILE MANGANULUI

Combinaţiile cele mai stabile ale manganului provin de la manganul bivalent în mediul acid sau neutru, precum şi de la manganul heptavalent. Se cunoaşte şi o combinaţie tetravalentă, foarte stabilă piroluzita MnO_2.

COMBINAȚII MANGANOASE

Acestea sînt combinații în care manganul este bivalent. Dintre aceste combinații mai importante sînt oxidul, hidroxidul, clorura, sulfatul și sulfura manganoasă.

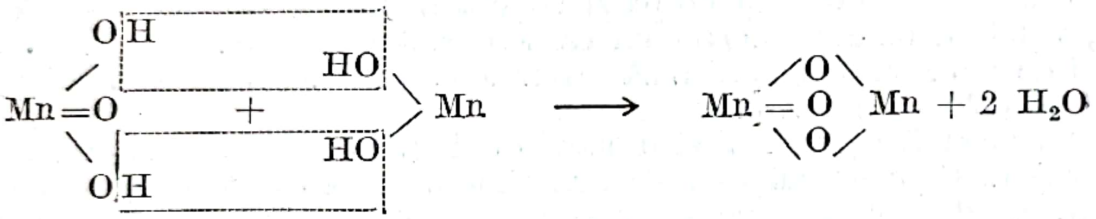
Oxidul manganos MnO se obține prin oxidarea la cald a manganului în pulbere. Este o substanță verde-cenușie, insolubilă în apă, solubilă în acizi.

Hidroxidul manganos $Mn(OH)_2$ se obține la tratarea sărurilor manganoase solubile cu hidroxizi alcalini, astfel :

$$MnCl_2 + 2\,NaOH = 2\,NaCl + Mn(OH)_2$$

Hidroxidul manganos, de culoare albă, se oxidează cu oxigenul din aer, dînd naștere în primul rînd acidului manganos, care poate reacționa mai departe cu excesul de hidroxid manganos, spre a da manganitul de mangan de culoare brună, substanță ce are în constituția ei un mangan tetravalent și unul bivalent, conform reacțiilor :

$$2\,Mn(OH)_2 + O_2 = 2\,H_2MnO_3$$



Manganit de mangan

Clorura manganoasă $MnCl_2 . 4H_2O$ se obține tratînd manganul cu clor sau prin tratarea oxidului manganos cu acid clorhidric, conform reacțiilor :

$$Mn + Cl_2 = MnCl_2$$

$$MnO + 2\,HCl = MnCl_2 + H_2O$$

Este o substanță solidă, de culoare roz.

Sulfatul manganos $MnSO_4.5\,H_2O$ se obține tratînd bioxidul de mangan cu acid sulfuric, astfel :

$$2\,MnO_2 + 2\,H_2SO_4 = 2\,MnSO_4 + 2\,H_2O + O_2$$

Este solid, de culoare roz, fiind sarea manganoasă cea mai stabilă.

Sulfura manganoasă MnS se obține prin tratarea sărurilor solubile manganoase cu sulfură de amoniu :

$$MnCl_2 + (NH_4)_2S = MnS + 2\,NH_4Cl$$

Are culoare roz, cum este pielea, atunci cînd este hidratată ($MnS.nH_2O$); pierzînd apa se obține o sulfură manganoasă verde, mult mai stabilă.

COMBINAŢIILE MANGANICE

Acestea sînt combinaţii de ale manganului trivalent, manganul jucînd şi în aceste combinaţii un rol metalic.

Sărurile manganice se descompun în soluţie; dacă soluţia este acidă, ele trec în săruri manganoase; astfel, clorura manganică dă naştere cînd este pusă în apă clorurii manganoase, conform ecuaţiei:

$$4\ MnCl_3 + 2\ H_2O = 4\ MnCl_2 + 4\ HCl + O_2$$

În soluţii neutre sărurile manganice se hidrolizează şi se oxidează, dînd naştere bioxidului de mangan, conform reacţiilor:

$$MnCl_3 + 3\ H_2O = Mn(OH)_3 + 3\ HCl$$

$$4\ Mn(OH)_3 + O_2 = 4\ MnO_2 + 6\ H_2O$$

De asemenea se cunosc alaunii de ai manganului, în care manganul este trivalent.

COMBINAŢIILE MANGANULUI TETRAVALENT

Singura combinaţie tetravalentă a manganului, stabilă şi utilizată în tehnică, este piroluzita MnO_2. Piroluzită, se află în natură în cantităţi mari şi poate fi obţinut prin calcinarea azotatului manganos;

$$Mn(NO_3)_2 = MnO_2 + 2\ NO_2$$

Este o substanţă solidă, neagră-brună, cu proprietăţi amfotere trecînd cu acizii în săruri manganoase; topit cu hidroxizi alcalini dă manganiţii respectivi, astfel:

$$MnO_2 + 4\ HCl = 2\ H_2O + MnCl_2 + Cl_2$$

$$MnO_2 + 2\ NaOH = Na_2MnO_3 + H_2O$$

Proprietăţile acide sau bazice ale MnO_2 sînt foarte slabe, din care cauză şi sărurile lui sînt foarte puţin stabile.

Are proprietăţi catalitice, fiind utilizat din această cauză la obţinerea oxigenului din clorat de potasiu sau din apă oxigenată şi la obţinerea clorului din acid clorhidric. Conduce curentul electric, proprietate ce-l face a fi utilizat în electrotehnică, în pilele electrice drept depolarizator; mai este utilizat la fabricarea sticlei, la întărirea uleiurilor vegetale, în industria chibriturilor şi la confecţionarea elementelor galvanice uscate.

COMBINAŢIILE MANGANULUI HEXAVALENT

Acestea sînt acidul manganic H_2MnO_4 şi sărurile lui, manganaţii. Sînt combinaţii în care manganul se comportă ca anion.

Acidul manganic H_2MnO_4 ca şi anhidrida manganică MnO_3 nu au putut fi preparate pînă în prezent. Manganaţii însă s-au obţinut prin

topirea piroluzitei cu hidroxizi sau carbonați alcalini, în prezența aerului sau a oxigenului, conform ecuației :

$$MnO_2 + 4\ KOH + 2\ O_2 = K_2MnO_4 + 2\ H_2O$$

Manganații alcalini sînt verzi; la acidularea acestora obținem permanganatul respectiv, de culoare roz-violet, din cauza hidrolizei ce are loc în mediul acid, de unde și numele ce se dă manganaților „de cameleon mineral", conform ecuației :

$$3\ K_2MnO_4 + 2\ H_2O = 2\ KMnO_4 + 4\ KOH + MnO_2$$

Manganații sînt stabili cînd se află în soluții alcaline.

COMBINAȚIILE MANGANULUI HEPTAVALENT

Cele mai imoprtante sînt anhidrida permanganică Mn_2O_7, acidul permanganic și sărurile lui.

Heptaoxidul de mangan Mn_2O_7 se obține prin tratarea permanganatului de potasiu cu acid sulfuric concentrat, conform ecuațiilor :

$$2\ KMnO_4 + H_2SO_4 = 2\ HMnO_4 + K_2SO_4$$

$$2\ HMnO_4 = Mn_2O_7 + H_2O$$

Este o substanță lichidă, uleioasă, verde-brună, care la cald emite vapori violeți, descompunîndu-se cu explozie astfel :

$$2\ Mn_2O_7 = 4\ MnO_2 + 3\ O_2$$

Este un oxidant puternic în el aprinzîndu-se multe substanțe organice, ca de exemplu eterul.

Acidul permanganic $HMnO_4$ **și sărurile lui, permanganații,** sînt combinații cu mangan heptavalent. Permanganatul de potasiu $KMnO_4$ se obține prin tratarea piroluzitei cu hidroxid de potasiu topit, în prezența oxigenului sau a aerului, după care manganatul de potasiu format este oxidat electrolitic, cu ajutorul oxigenului în stare născîndă ce se degajează la anod. Reacțiile ce au loc sînt următoarele :

$$2\ MnO_2 + 4\ KOH + O_2 = 2\ K_2MnO_4 + 2\ H_2O$$

$$2\ K_2MnO_4 + H_2O + O = 2\ KMnO_4 + 2\ KOH$$

Este un corp solid, cristalizat, izomorf cu percloratul de potasiu, de culoare aproape neagră; dă naștere la soluții roz-violet, avînd proprietăți oxidante. Oxidarea cu permanganat de potasiu are loc diferit, după reacția mediului și anume în mediul acid se pun în libertate cinci atomi de oxigen, în mediul neutru trei, iar în mediul alcalin un atom de oxigen, conform ecuațiilor :

$$2\ KMnO_4 + 3\ H_2SO_4 = 2\ MnSO_4 + K_2SO_4 + 3\ H_2O + 5\ O$$

$$2\ KMnO_4 + H_2O = 2\ MnO_2 + 2\ KOH + 3\ O$$

$$2\ KMnO_4 + 2\ KOH = 2\ K_2MnO_4 + H_2O + O$$

Scanned with OKEN Scanner

Acidul oxalic, apa oxigenată şi acidul clorhidric sînt oxidaţi de permanganatul de potasiu în mediul acid. Pentru această proprietate permanganatul de potasiu este mult folosit drept oxidant în laboratoare, industrie şi medicină.

RENIUL Re

Este un element rar, care se găseşte în minereurile de molibden, niobiu etc.

Se prepară reducînd oxizii sau sulfurile de reniu cu hidrogen, sau prin încălzirea halogenurilor.

Este un metal ce se aseamănă cu platina, avînd densitate mare (20,9) şi topindu-se la temperaturi foarte ridicate.

Cu oxigenul reacţionează la cald; nu este atacat de acizii diluaţi HCl şi H_2SO_4; reacţionează cu acidul azotic, dînd acidul perrenic $HReO_4$.

În combinaţii reniul se aseamănă cu molibdenul. Dă naştere la compuşi în care are diferite valenţe, la fel ca şi manganul, tendinţa de a apărea în stări inferioare de valenţe fiind mai mică la reniu decît la mangan. Astfel nu se cunosc combinaţii în care reniul să fie bivalent, iar cele trivalente sînt puţine şi instabile.

Se cunosc oxizii ReO_3 şi R_2O_7, acesta din urmă fiind de culoare galbenă şi destul de stabil. De la heptaoxidul de reniu se obţine acidul perrenic $HReO_4$, ale cărui săruri se numesc perrenaţi; aceştia, spre deosebire de permanganaţi, nu au proprietăţi oxidante.

Reniul este utilizat în industria electrotehnică la confecţionarea filamentelor pentru becuri, iar aliat cu platina este folosit la confecţionarea termoelementelor, ca electrozi şi catalizatori, la facerea vîrfurilor de peniţe pentru stilouri etc. Cu termoelementele platină-reniu se pot măsura temperaturi pînă la 2 000°.

GRUPA CROM, MOLIBDEN, WOLFRAM ŞI URANIU

Tabelul 59

Elementul	Simbolul	Nr. de ordine	Greutatea atomică	punctul de topire	punctul de fierbere	Valenţa
Crom	Cr	24	52,01	1 800°	2 660°	II,III,IV,VI
Molibden	Mo	42	95,95	2 622°	3 600°	II,III,IV,VI
Wolfram	W	74	183,92	3 370°	4 800°	II,III,IV,VI
Uraniu	U	92	238,07	1 400°	3 500°	II,III,IV, VI

Consideraţii generale. Pe ultimul strat electronic aceste elemente au doi electroni. Valenţa pozitivă maximă a acestor elemente este 6, ele putînd utiliza şi electroni din al doilea strat electronic. Pe lîngă această valenţă, ele pot avea şi alte valenţe inferioare, de la valenţa

II la VI, tendința de a forma combinații cu valențe inferioare scăzînd de la crom la uraniu.

Cu toate că aceste elemente sînt metale, în multe din combinațiile lor ele se comportă și ca metaloide, asemănîndu-se mai ales cu sulful, care face parte din grupa a VI-a principală. Astfel ele dau naștere la trioxizi, care sînt anhidride, acestea formînd acizi, de tipul H_2MeO_4 (unde Me este unul din aceste elemente), acizii fiind însă slabi. Sărurile acestor acizi se vor numi cromați, wolframați și uranați. Spre deosebire de sulfați, aceste săruri trec ușor în di-, tri-, tetra- sau policromați, molibdați și wolframați. Această trecere are loc prin unirea oxidului alcalin cu una sau mai multe molecule din anhidrida respectivă, astfel:

$$K_2O + CrO_3 = K_2CrO_4$$
$$K_2O + 2\ CrO_3 = K_2Cr_2O_7$$
$$K_2O + 3\ CrO_3 = K_2Cr_3O_{10}$$
$$K_2O + 4\ CrO_3 = K_2Cr_4O_{13}$$

Cromul este un element destul de răspîndit în natură, fiind mult mai răspîndit decît cuprul, nichelul, cobaltul și zincul. Îl găsim însă numai sub formă de combinații, minereul cel mai răspîndit fiind cromitul $FeO.Cr_2O_3$, după care urmează crocoita $PbCrO_4$ și numeroși silicați de crom.

Molibdenul îl găsim în cantități mult mai reduse în următoarele minereuri: molibdenit MoS_2, molibdit $Fe_2O_3.3MoO_3$ și wulfenit $PbMoO_4$.

Wolframul este mai puțin răspîndit în natură decît cromul, dar mai mult decît molibdenul; minereurile de wolfram sînt: scheelitul $CaWO_4$, wolframitul $(FeO.MnO)WO_3$, acesta fiind un amestec izomorf de wolframat de fier și wolframat de mangan, stolzita $PbWO_4$ și tungstita WO_3.

Uraniul se găsește în natură în cantități mici, conținutul lui în scoarța pămîntului fiind analog cu conținutul în iod, staniu, plumb; el fiind însă foarte dispersat, zăcămintele au în general cantități mici de uraniu. Minereul cel mai important este pechblenda, care conține 80 % U_3O_8, împreună cu mici cantități din alte elemente, printre care și radiul.

Preparare. Aceste elemente se obțin prin reducerea oxizilor lor cu aluminiu sau cu hidrogen, sau prin electroliza sărurilor topite. La uraniu, oxidul se reduce cu magneziu sau sodiu. Prin reducerea oxizilor acestor elemente cu cărbune se obțin aliajele ferocrom, feromolibden, ferowolfram, care au utilizări practice ca atare în metalurgie, la obținerea oțelurilor cu crom, molibden sau uraniu.

Proprietăți fizice. Sînt metale lucitoare, de culoare albă, cu greutate specifică mare, în special wolframul (19,3) și uraniul (18,7) și cu puncte de topire și fierbere foarte ridicate. Wolframul este elementul care se topește la temperatura cea mai ridicată, 3 370°.

Cromul și molibdenul sînt metale dure și fragile. Wolframul este metalul cel mai rezistent dintre toate metalele cunoscute, el păstrîndu-și rezistența și la temperaturi înalte.

Cromul prezintă mai multe modificări alotropice, el poate fi cristalizat în sistemul cubic și în cel hexagonal.

Scanned with OKEN Scanner

Prin metode foarte dificile s-a putut obține crom sau molibden, wolfram sau uraniu foarte pur, care au malcabilitate și ductibilitate mare. Urmele din alte metale sau de gaze absorbite fac ca aceste două metale să fie dure și casante. Ele pot absorbi unele gaze (de exemplu, cromul poate absorbi pînă la 250 volume de hidrogen), ceea ce face să le crească mult duritatea și fragilitatea. Uraniul este radioactiv.

Proprietăți chimice. Nu se oxidează în aer la temperatura obișnuită. La temperaturi ridicate se oxidează dînd oxizi Cr_2O_3, MoO_3, WO_3, U_3O_8. Umiditatea nu are nici o acțiune asupra acestor metale.

Pulberea fină de molibden este piroforică, iar pulberea de uraniu descompune încet apa la temperatura ordinară. Unele din ele sînt atacate ușor de acidul clorhidric și de cel sulfuric dînd naștere sărurilor respective; acidul azotic concentrat nu atacă cromul, prezentînd față de acesta fenomenul de pasivitate. Wolframul se dizolvă numai într-un amestec de acid azotic și acid fluorhidric.

Sînt atacate de alcalii, în prezența oxigenului, dînd naștere la cromați, molibdați, wolframați și uranați. La cald reacționează cu halogenii, sulful, azotul, carbonul, ozonul, siliciul, borul etc. Uraniul reacționează ușor cu halogenii și sulful. Activitatea chimică a acestor elemente scade de la crom la wolfram.

În combinații, aceste elemente au valența 2 pînă la 6, la crom cele mai stabile fiind combinațiile trivalente în mediul neutru și cele hexavalente în mediul alcalin; combinațiile cele mai stabile ale celorlalte elemente din această subgrupă sînt cele hexavalente.

Întrebuințări. Cromul este utilizat la cromarea obiectelor de fier, spre a le feri de ruginire, la obținerea oțelurilor speciale, oțeluri cu duritate mare. Oțelurile ce conțin peste 12 % crom sînt oțeluri inoxidabile.

Molibdenul este utilizat la obținerea de oțeluri speciale, din care se fac tancuri, vapoare și la obținerea oțelurilor rezistente la acizi. Molibdenul adăugat oțelului îi mărește elasticitatea, rezistența mecanică și-l face refractar și rezistent la coroziune. Mai este folosit la confecționarea electrozilor pentru tuburi de raze X și la construcția lămpilor de radio.

Wolframul este utilizat la obținerea oțelurilor speciale și la confecționarea filamentelor pentru becurile electrice. Oțelul de scule are circa 20 % wolfram și el rezistă la temperaturi ridicate, păstrîndu-și duritatea, fără ca scula să se decălească. Mai este utilizat la construcția aparatelor de raze X și a celor de radio.

COMBINAȚIILE CROMULUI

COMBINAȚII CROMOASE

În aceste combinații cromul este bivalent, el avînd un caracter metalic. Aceste combinații sînt puțin stabile, avînd tendința de a trece în combinații cromice, asemănîndu-se prin aceasta cu combinațiile feroase.

Cînd cationul cromos este hidratat (în soluție sau cînd substanța are apă de cristalizare), combinațiile cromoase sînt de culoare albastră; anhidre, aceste combinații au alte culori.

Scanned with OKEN Scanner

Dintre aceste combinații mai importante sînt oxidul CrO, hidroxidul $Cr(OH)_2$, clorura $CrCl_2$ și sulfatul cromos $CrSO_4$. Aceste combinații au proprietăți reducătoare și trec cu mare ușurință în combinații cromice, astfel :

$$4\ Cr(OH)_2 + 2\ H_2O + O_2 = 4\ Cr(OH)_3$$

COMBINAȚII CROMICE

În aceste combinații cromul este trivalent, el avînd un caracter metalic ; combinațiile sale sînt stabile.

Oxidul cromic Cr_2O_3 este o substanță verde-cenușie, insolubilă în apă, fiind foarte stabilă. Este utilizat drept vopsea verde, atît în pictură cît și la colorarea sticlei.

Poate fi obținut în mai multe moduri : prin calcinarea anhidridei cromice, prin deshidratarea hidroxidului cromic sau prin reducerea bicromatului de potasiu cu sulf, conform ecuațiilor :

$$4\ CrO_3 = 2\ Cr_2O_3 + 3\ O_2$$

$$2\ Cr(OH)_3 = Cr_2O_3 + 3\ H_2O$$

$$K_2Cr_2O_7 + S = Cr_2O_3 + K_2SO_4$$

Topit cu oxizi metalici el dă naștere la cromiți (unde cromul este trivalent), astfel :

$$Cr_2O_3 + Na_2O = 2\ NaCrO_2$$

Hidroxidul cromic $Cr(OH)_3$ se obține la tratarea sărurilor cromice cu hidroxizi alcalini sau cu hidroxid de amoniu, conform reacției :

$$CrCl_3 + 3\ NaOH = Cr(OH)_3 + 3\ NaCl$$

Hidroxidul cromic are un caracter amfoter, astfel el se dizolvă în exces de hidroxid, formînd cromit, iar cu acizii dă naștere sărurilor respective :

$$Cr(OH)_3 + NaOH = NaCrO_2 + 2\ H_2O$$

$$Cr(OH)_3 + 3\ HCl = CrCl_3 + 3\ H_2O$$

Hidroxidul cromic cu un exces de hidroxid de sodiu dă naștere hexahidroxo- cromiatului de sodiu, conform ecuației :

$$Cr(OH)_3 + 3\ NaOH = Na_3\ [Cr(OH)_6]$$

Clorura cromică $CrCl_3$ poate avea diferite culori din cauza modului diferit în care ea reține apa de cristalizare în moleculă și anume :

$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, numită triclorură hexaaquocromică, care este de culoare verde ;

$[Cr(H_2O)5Cl]Cl_2H_2O$, numită diclorură monocloropentaaquocromică, de culoare verde-deschis ;

$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl.2H_2O$, numită monoclorură diclorotetraaquocromică de culoare verde-închis.

Clorura cromică anhidră este de culoare roșie-violet și poate fi obținută prin tratarea la cald a cromului cu clorul, astfel:

$$2\ Cr + 3\ Cl_2 = 2\ CrCl_3$$

Sulfatul cromic $Cr_2(SO_4)_3$ prezintă aceleași particularități ca și clorura cromică, el fiind roz cînd este anhidru și verde cînd are apă de cristalizare. Este izomorf cu sulfatul de potasiu și cînd cristalizează din soluții împreună cu acestea, dă naștere alaunului cromic $CrK(SO_4)_2.12\ H_2O$. Aceste săruri sînt folosite în tăbăcărie și în vopsitorie, ca mordanți.

Anhidrida cromică CrO_3, *cromații* Na_2CrO_4 și *bicromații* $Na_2Cr_2O_7$ sînt combinații importante ale cromului hexavalent, în care cromul are un caracter metaloidic.

Anhidrida cromică este o substanță solidă, cristalizată, roșie. Se obține prin tratarea soluțiilor concentrate ale cromaților sau bicromaților cu acid sulfuric concentrat în exces, conform ecuațiilor:

$$Na_2CrO_4 + H_2SO_4 = CrO_3 + Na_2SO_4 + H_2O$$

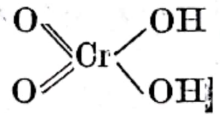
$$Na_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = 2\ CrO_3 + Na_2SO_4 + H_2O$$

Este anhidrida acidului cromic, și a acidului bicromic; astfel, cu apa ea dă naștere la acești doi acizi, conform reacțiilor:

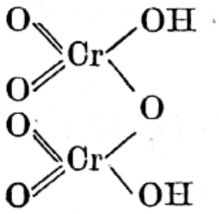
$$CrO_3 + H_2O = H_2CrO_4$$

$$2\ CrO_3 + H_2O = H_2Cr_2O_7$$

Formulele desfăcute ale acestor doi acizi sînt identice cu formulele acizilor sulfuric și pirosulfuric.



Acid cromic



Acidul bicromic

Acești acizi se cunosc numai în soluție; sărurile lor sînt însă stabile și au multe utilizări practice.

Cromatul de sodiu Na_2CrO_4 se obține în industrie prin oxidarea cromitului, împreună cu carbonat de sodiu, la 1 000 — 1 300°.

Are culoarea galbenă; în tratarea lui cu acid sulfuric se obține bicromatul de sodiu, de culoare portocalie. Fenomenul are loc după cum urmează:

$$Na_2CrO_4 + H_2SO_4 = NaHCrO_4 + NaHSO_4$$

$$2\ NaHCrO_4 = Na_2Cr_2O_7 + H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

La tratarea bicromatului de sodiu cu hidroxizi alcalini soluția devine din nou galbenă, întrucît bicromatul trece în cromat, astfel :

$$Na_2Cr_2O_7 + 2\ NaOH = 2\ Na_2CrO_4 + H_2O$$

Bicromații în prezența acidului sulfuric concentrat sînt substanțe oxidante, conform reacției :

$$Na_2Cr_2O_7 + 4\ H_2SO_4 = Na_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4\ H_2O + 3\ O$$

Bicromații sînt folosiți în vopsitorie ca mordanți, în tăbăcărie și în analiza cantitativă.

Cromatul de potasiu K_2CrO_4 se aseamănă mult ca proprietăți cu cel de sodiu ; cromatul de bariu $BaCrO_4$ sau cromatul de plumb $PbCrO_4$ numit și galben de crom sau cromatul bazic de plumb, de culoare roșie folosit la fabricarea vopselelor.

COMBINAȚIILE MAI IMPORTANTE ALE MOLIBDENULUI, WOLFRAMULUI ȘI URANIULUI

Se cunosc următorii oxizi : Mo_2O_3, MoO_2, Mo_2O_5, MoO_3 ; aceiași oxizi sînt cunoscuți și la wolfram și uraniu. Cei mai stabili oxizi sînt anhidridele : MoO_3, WO_3, UO_3. Proprietățile acestor anhidride sînt asemănătoare proprietăților anhidridei cromice. La uraniu se cunoaște și U_3O_8, care este un amestec de UO_2 și 2 UO_3.

Halogenurile acestor elemente pot fi obținute de la valența 2 la 6 a acestor elemente.

Unele dintre combinațiile molibdenului sînt folosite la identificarea fosforului sau a arsenului, cum este molibdatul de amoniu $(NH_4)_2MoO_4$.

Carburile wolframului sînt foarte dure. Acestea, aliate cu cobaltul, sub numele de metal widia, sînt folosite la confecționarea vîrfurilor de cuțite de strung, a sculelor de găurit, ele avînd o duritate foarte ridicată.

GRUPA VANADIU, NIOBIU, TANTAL ȘI PROTOACTINIU

Tabelul 60

Elementul	Simbolul	Nr. de ordine	Greutatea atomică	Punctul de topire	Punctul de fierbere	Valența
Vanadiu	V	23	50,95	1 700°	3 000°	I I,III,IV,V
Niobiu	Nb	41	92,91	2 500°	3 700°	II,III,IV,V
Tantal	Ta	73	180,88	2 850°	5 300°	II,III,IV,V
Protoactiniu . . .	Pa	91	(231)			V

Considerații generale. Aceste elemente au pe stratul exterior doi electroni. Valența lor maximă este 5 — ca a elementelor din grupa azotului — ele putînd lua din stratul al doilea periferic cel mult trei elec-

troni. Au mai mult proprietăți metalice decît metaloidice, spre diferență de elementele din grupa azotului, care au mai mult proprietăți metaloidice. Compușii cei mai stabili sînt cu valența 5; oxizii pentavalenți sînt anhidride acide, oxizii inferiori avînd proprietăți bazice.

Stare naturală. Vanadiul este destul de răspîndit în natură, el găsindu-se în combinații în aceeași proporție ca și cromul, nichelul, cuprul etc. Se găsește ca vanadinit $Pb_5[(VO_4)_3Cl]$ și carrotit $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2.3\ H_2O$ etc. Vanadiul se mai găsește și în sfecla de zahăr, în vița de vie, în animale și în solul arabil în cantități foarte mici.

Niobiul, denumit și columbiul, se află în natură ca niobați și amestecat cu tantalați de fier și mangan, precum și în loparite, minereuri ce conțin și pămînturi rare. Există în cantități mici în natură, el fiind totuși mai răspîndit decît mercurul, bismutul, argintul și cadmiul.

Tantalul este mult mai puțin răspîndit în natură decît vanadiul și niobilul, el aflîndu-se în mineralele numite tantalit și columbit, acestea fiind tantalați de fier și mangan; îl găsim de asemenea în loparite.

Protoactiniul se găsește în natură în cantități extrem de reduse, împreună cu radiul, în pechblenda uranică. El nu a putut fi obținut în cantități suficiente spre a putea fi bine studiat; ca proprietăți el se aseamănă întrucîtva cu proprietățile tantalului.

Preparare. Se obțin din oxizii lor pe cale aluminotermică, astfel:

$$3\ V_2O_5 + 10\ Al = 5\ Al_2O_3 + 6\ V$$

Proprietăți fizice. Sînt metale albe-cenușii, asemănătoare cu oțelul. Se obțin foarte greu în stare pură și de aceea proprietățile lor fizice corespund elementului care conține cantități de impurități foarte mici. Vanadiul este cel mai dur metal cunoscut, fiind casant la rece; niobiul este și el dur, dar ductil, la fel tantalul. Vanadiul, niobiul și tantalul în stare pură nu sînt dure, deci durităților ridicate ale acestor metale se datoresc conținutului mic de impurități pe care ele le conțin. Astfel, un conținut de 0,1 % hidrogen face tantalul casant. Vanadiul este unul din cele mai puțin volatile metale, la temperatura lui de topire. Tantalul are o greutate specifică mare, de 16,5 și puncte de topire și de fierbere foarte ridicate.

Proprietăți chimice. Sînt rezistente față de oxigenul din aer și față de apă. Cînd sînt în stare compactă, ele sînt inactive față de diferiți agenți chimici. Astfel nu intră în reacție cu acizii diluați, iar dintre acizii concentrați, vanadiul reacționează numai cu acidul azotic, apa regală și acidul fluorhidric, iar niobiul și tantalul numai cu acidul fluorhidric.

Reacționează cu hidroxizii alcalini topiți, dînd săruri numite vanadați, niobați și tantalați.

Sub formă de pulberi fine, la temperaturi ridicate, reacționează cu oxigenul, clorul și sulful. Topite, ele absorb cantități mari de gaze.

În combinațiile lor, ele au valența maximă 5; se cunosc însă și combinații în care ele apar bi-, tri- și tetravalente, ce sînt puțin stabile și care trec în combinații pentavalente.

Întrebuințări. Vanadiul este utilizat la obținerea oțelurilor pentru scule, care nu se decălesc la temperaturi ridicate, ca și pentru fabri-

Scanned with OKEN Scanner

carea oțelurilor de tăiere rapidă. Vanadiul joacă un rol catalitic în procesele vitale ale unor plante. El ajută fixarea azotului de către azotobacter precum și creșterea plantelor. De asemenea, combinațiile solubile ale vanadiului, introduse în hrana porcilor și a vacilor, îngrașă aceste animale.

Niobiul este folosit la mărirea rezistenței la cald a unor oțeluri (cu crom, crom-nichel), la confecționarea vîrfurilor de peniță pentru stilouri etc.

Tantalul aliat cu cuprul înlocuiește aurul, asemănîndu-se cu acesta, dar avînd proprietăți superioare lui. Este folosit la facerea instrumentelor dentare, chirurgicale, peniță de stilouri, ace de patefon, electrozi. Poate înlocui platina (la facerea vaselor de laborator); este utilizat în industria mătăsii artificiale și în industria chimică, la confecționarea aparatelor rezistente la acizi. Aliajele de tantal cu fier măresc duritatea ferului și rezistența la coroziune. Tantalul este utilizat în medicină pentru fixarea oaselor fracturate, el prezentînd în acest caz avantajul de a nu irita de loc țesutul viu.

COMBINAȚIILE IMPORTANTE ALE VANADIULUI, NIOBIULUI ȘI TANTALULUI

Combinațiile cele mai importante ale acestor elemente sînt cele pentavalente, ele putînd fi și tetra-, tri- și bivalente. Se cunosc următorii oxizi ai vanadiului : V_2O_5, V_2O_3, VO; niobiul și tantalul dau oxizi asemănători. Importanța practică prezintă numai pentaoxidul de vanadiu V_2O_5, care poate fi obținut prin încălzirea vanadiului fin pulverizat în curent de oxigen. Este de culoare portocalie și are un caracter acid, fiind deci anhidrida acidului vanadic HVO_3, care pînă astăzi nu a fost obținut.

Caracterul acid al pentaoxizilor scade pe măsura creșterii greutății atomice, deci pentaoxidul de tantal are proprietăți acide mai slabe decît pentaoxidul de niobiu și acesta are un caracter acid mai slab ca pentaoxidul de vanadiu.

GRUPA TITAN, ZIRCONIU, HAFNIU ȘI TORIU

Tabelul 61

Elementul	Simbolul	Nr. de ordine	Greutatea atomică	Punctul de topire	Punctul de fierbere	Valența
Titan	Ti	22	47,90	1 800°	3 400°	II, III, IV
Zirconiu	Zr	40	91,22	2 130°	2 900 °	II, IV
Hafniu	Hf	72	178,60	2 230°	3 200°	II, IV
Toriu	Th	90	232,12	1 827°	3 530°	II, IV

Considerații generale. Elementele din această grupă au valența maximă 4; pe ultimul strat electronic ele au doi electroni iar pe penul-

timul, zece electroni, așa că atunci zînd dau naștere la cationi tetravalenți, ele pierd doi electroni de pe ultimul strat și alți doi de pe penultimul strat electronic, rămînînd pe penultimul strat octetul de electroni. Caracterul lor electrochimic este aproape numai electropozitiv.

Proprietățile metalice ale acestor elemente sînt mult mai pronunțate decît ale germaniului, staniului și plumbului, cu care se aseamănă ca valență; proprietățile metalice cresc de la titan la toriu.

Stare naturală. Titanul este un element foarte răspîndit în natură (0,6 % din scoarța pămîntului sînt compuși de ai titanului). Însoțește de obicei fierul (ilmenitul $FeTiO_3$) și aluminiul (bauxita) în combinațiile acestora. Se află și sub formă de bioxid de titan, ca: rutil, anatas, brookit, care sînt diferite varietăți de bioxid de titan. Titanul se găsește și în solul arabil.

Zirconiul este și el destul de răspîndit (mai răspîndit decît zincul). Acumulările de minerale de zirconiu sînt însă destul de rare. Se află mai ales ca bioxid de zirconiu ZrO_2, sulfat de zirconiu $ZrSO_4$ și silicați de zircon complecși.

Hafniul se află în cantități mici, însoțind minereurile de zircon. Nu se cunosc minerale naturale care se aibă drept component principal hafniul.

Toriul este și el un element rar, cu proprietăți radioactive. Il găsim în monazit, loparite și lootsorite, minereuri bogate în pămînturi rare.

Preparare. Se obțin prin tratarea tetraclorurilor respective cu sodiu, magneziu sau hidrură de sodiu. Titanul poate fi obținut și prin reducerea bioxidului de titan cu hidrură de calciu sau alumino-termic. Zirconiul obținut astfel este impur. Zirconiul ca și hafniul au fost obținute și prin reducerea fluorurii duble de zirconiu $K_2[ZrF_6]$ sau hafniu $K_2[HfF_6]$. Toriul se obține prin electroliza unui amestec topit de clorură de toriu și cloruri alcaline.

Proprietăți fizice. Titanul are înfățișarea oțelului, avînd greutatea specifică 4,54; se prezintă în două modificări alotropice, una amorfă, cenușie-închis și una cristalină, care se aseamănă cu fierul, avînd o structură microcristalină.

Cînd este perfect pur este un metal maleabil ca fierul, dar nu este ductil, fiind bun conducător de căldură și electricitate; impuritățile îl fac casant.

Zirconiul este un metal alb-lucios, cu greutatea specifică 6,41; prezintă două modificări alotropice: modificarea α, cristalizată hexagonal, care este stabilă la temperaturi mai mici de 875° și modificarea β, cristalizată cubic, stabilă peste 875°.

Este un metal dur, zgîrie sticla și rubinul, fiind casant mai ales cînd este impur. La roșu devine foarte dur, fiind însă mai puțin casant. Zirconiul absolut pur se aseamănă ca proprietăți cu cuprul, fiind maleabil și ductil. Conductibilitatea termică și electrică a zirconiului este mare.

Hafniul are și el două modificări alotropice, avînd o densitate mai mare (13,3) decît a titanului și zirconiului. Hafniul pur este maleabil.

Toriul se aseamănă ca aspect cu platina, are o densitate mare (11,7), fiind un metal maleabil cînd este perfect pur.

Scanned with OKEN Scanner

Toate aceste metale se topesc și fierb la temperaturi foarte ridicate și pulverizate la cald pot absorbi cantități importante de gaze, în special oxigen sau hidrogen.

Proprietăți chimice. Aceste elemente sînt indiferente față de aer sau de apă la temperatura camerei; titanul descompune apa la 100°. La temperaturi înalte se combină ușor cu halogenii, oxigenul, sulful, carbonul și azotul.

Titanul reacționează cu acizii diluați; zirconiul și hafniul nu sînt atacați decît de acidul fluorhidric și apa regală. La cald, zirconiul este atacat de clor. Hafniul este mai puțin activ decît zirconiul. Toriul se aseamănă în ceea ce privește proprietățile chimice cu platina; reacționează numai cu apa regală.

Prin calcinare cu hidroxizi alcalini aceste elemente dau naștere la săruri.

În combinații sînt tetravalente sau bivalente; în special combinațiile tetravalente sînt stabile și numeroase.

Întrebuințări. Titanul este folosit în industrie, la obținerea aliajelor fero-titan, fero-silico-titan, fero-carbo-titan, pentru dezoxidarea și rafinarea unor aliaje, el reținînd azotul și oxigenul din acestea. Este utilizat la fabricarea aliajelor neferoase, întrucît titanul îmbunătățește proprietățile mecanice și anticorosive ale aliajelor.

Aliajul titan-wolfram este dur și este utilizat la tăierea oțelurilor; el mărește duritatea și rezistența la uzură a fontei, precum și rezistența ei la coroziune. Un adaos de 0,1 % titan mărește elasticitatea oțelului, făcîndu-l mai apt pentru fabricarea șinelor, roților, osiilor etc.

Zirconiul este și el utilizat la îndepărtarea oxigenului, azotului, sulfului și fosforului din oțeluri. Este utilizat de asemenea la obținerea oțelurilor pentru blindaje, a proiectilelor, precum și la confecționarea oțelurilor de scule, care pot rezista la temperaturi ridicate, fără ca scula să se decălească. Zirconiul mărește duritatea, rezistența mecanică, rezistența la coroziune etc. a bronzurilor și a alamelor.

Hafniul ca și toriul sînt utilizate în tehnică în cantități foarte reduse, mai ales în electrotehnică și în tehnica razelor Röntgen.

COMBINAȚIILE IMPORTANTE ALE TITANULUI, ZIRCONIULUI, HAFNIULUI ȘI TORIULUI

Oxizii importanți sînt bioxidul de titan, bioxidul de zirconiu și bioxidul de toriu.

Bioxidul de titan TiO_2. Titanul cu oxigenul dă naștere la trei oxizi: monoxidul de titan TiO, trioxidul de titan Ti_2O_3 și bioxidul de titan TiO_2, ultimul avînd o importanță industrială. Bioxidul de titan este o pulbere albă, care se obține încălzind titanul în aer, la 700° și calcinînd produsul respectiv la 850—900°. Bioxidul de titan se topește la 1 800° și fierbe pe la 3 000°: el are mai mult un caracter acid, dar prezintă în unele cazuri și un caracter slab bazic; — este deci un corp amfoter.

Bioxidul de titan se combină cu oxizii metalici sau cu unele săruri, dînd naștere la titanați, asemănători silicaților, astfel :

$$Na_2CO_3 + TiO_2 = Na_2TiO_3 + CO_2$$

Bioxidul de titan este folosit la fabricarea cărămizilor refractare pentru cuptoarele industriale sau sub formă de $FeO.TiO_2$, la căptușirea vetrelor cuptoarelor. Mai este folosit și ca vopsea albă, dînd naștere albului de titan; de asemenea, în industria sticlei, drept catalizator și mordant, în cosmetică (creme de față), la prepararea emailurilor în ceramică etc.

Zirconiul dă și el naștere la mulți oxizi : monoxidul ZrO, trioxidul de zirconiu Zr_2O_3 și bioxidul de zirconiu ZrO_2, important fiind ultimul.

Bioxidul de zirconiu se găsește și în natură, ca mineralul baddeleyt ZnO_2 și mineralul zircon $ZrO_2.SiO_2$ etc. Bioxidul de zirconiu se topește la 2 700° și fierbe la 4 300°, fapt pentru care este folosit la fabricarea creuzetelor refractare, a cuptoarelor refractare și cărămizilor refractare; mai este folosit și drept catalizator la confecționarea vaselor rezistente la agenți chimici, la obținerea emailurilor a glazurilor etc.

Bioxidul de toriu ThO_2 ia naștere din calcinarea azotatului de toriu. Se topește la 2 800° și fierbe la 4 000°, se folosește ca material pentru confecționarea sitelor de incandescență, adică pentru corpuri care la incandescență au proprietatea de a emite radiații luminoase. Pentru a mări această proprietate a bioxidului de toriu, se adaugă și cantități mici de bioxid de zirconiu și oxid de ceriu. Este utilizat drept catalizator în chimia organică.

Sînt de asemenea importante combinațiile titanului și zirconiului cu carbonul și anume carbura de titan.

Carbura de titan TiC se obține încălzind titanul cu cărbune; este o substanță foarte dură, avînd duritatea cuprinsă între 9 și 10. Conduce bine curentul electric și este folosită la fabricarea lămpilor cu arc voltaic precum și la tăierea sticlei (în locul diamantului).

Carbura de zirconiu ZrC se obține încălzind zirconiul cu cărbune, într-un cuptor electric. Se topește la 3 652° și este foarte dură (duritatea fiind cuprinsă între 8 și 9). Și ea conduce bine curentul electric, fiind folosită la obținerea electrozilor, a creuzetelor refractare precum și ca element de iradiere în lămpile cu incandescență.

Dintre celelalte săruri ale acestor elemente trebuie amintite tetraclorura de titan $TiCl_4$ — substanță avidă de apă, întrebuințată la obținerea ceții artificiale — tetrafluorura de zirconiu ZrF_4 — care sublimează foarte ușor — azotura de titan Ti_3N_4 — substanță foarte dură, utilizată la șlefuirea pietrelor prețioase. De asemenea, unele săruri de titan sînt folosite drept mordanți în vopsitorie, iar împreună cu unele săruri de toriu sînt utilizate în medicină, în tratamentul unor boli de piele.

Scanned with OKEN Scanner

PERIOADA PĂMÎNTURILOR RARE

Tabelul 62

Elementul	Simbolul	Nr. de ordine	Greutatea atomică	Valenţa
Ceriu	Ce	58	140,13	III, IV
Praseodim	Pr	59	140,92	III, IV
Neodim	Nd	60	144,27	III
Prometiu	Pm	61	—	—
Samariu	Sm	62	150,43	II, III
Europiu	Eu	63	152;00	II, III
Gadoliniu	Gd	64	156,9	III
Terbiu	Tb	65	159,2	III, IV
Disprosiu	Dy	66	162,46	III
Holmiu	Ho	67	164,94	III
Erbiu	Er	68	167,2	III
Tuliu	Tu	69	169,4	III
Yterbiu	Yb	70	173,04	II, III
Casiopeiu	Cp	71	174,99	III

Consideraţii generale. Aceste elemente formează perioada pămînturilor rare, cuprinzînd elementele cu numerele de ordine de la 58 pînă la 71. Pămînturile rare sînt studiate împreună, datorită marii lor asemănări, fiind foarte mult înrudite între ele. De obicei au valenţa III în combinaţii ; numai ceriul dă naştere la combinaţii stabile, cu o altă valenţă (valenţa IV). Şi alte elemente ale pămînturilor rare au o valenţă variabilă, ca de exemplu praseodimul şi terbiul, care sînt şi tetravalente, iar samariul, europiul şi yterbiul dau şi combinaţii bivalente, însă aceste combinaţii foarte puţin stabile.

Stare naturală. Cu toate că aceste elemente se numesc pămînturi rare, ele se află în cantităţi apreciabile în scoarţa pămîntului şi anume în aceleaşi proporţii ca şi plumbul, zincul, argintul sau aurul, unele din ele aflîndu-se în cantitate mai mare decît iodul, arsenul sau staniul. Li se spun pămînturi rare, întrucît ele se află numai în cîteva locuri pe scoarţa pămîntului şi anume în Peninsula Scandinavică, în Urali, în tundra polară din U.R.S.S., în Statele Unite, Brazilia, Australia şi Ceylon.

Nu se găsesc în stare liberă, ci numai sub formă de combinaţii mai ales ca monazit, format din fosfaţi ai elementelor pămînturilor rare cu formula aproximativă $(Ce, La, Dy...)_3 (PO_4)_2$ cerită, care este un silicat hidratat complex ce conţine mai ales ceriu, loparite şi lovcerite ce sînt silicaţi ai pămînturilor rare, împreună cu niobiul, tantalul etc. În monazit se află pînă la 60 % pămînturi rare.

Preparare. Pămînturile rare, avînd însuşiri chimice şi fizice foarte asemănătoare, nu pot fi izolate unele de altele decît cu foarte mare greutate. Pînă în prezent au fost obţinute în stare pură numai ceriul, praseodimul şi neodimul. În genere, ele se obţin în stare liberă prin electroliza clorurilor sau a oxizilor lor topiţi. Mai pot fi obţinute reducînd halogenurile lor cu sodiu sau cu potasiu metalic.

Scanned with OKEN Scanner

În tehnică se prepară uşor un amestec de pămînturi rare, în care predomină ceriul şi lantanul, amestec ce are 50 % ceriu, 40 % lantan, 3 % alte pămînturi rare şi 7 % fier, denumit „metal mixt".

Proprietăţi fizice. Ceriul, samariul şi erbiul sînt metale cenuşii, praseodimul şi neodimul au culoarea galbenă, disprosiul fiind argintiu. Au greutăţi specifice cuprinse între 4,78 şi 8,00. Ceriul şi praseodimul prezintă mai multe modificări alotropice. Disprosiul este maleabil şi ductil, avînd duritatea asemănătoare cu a cuprului. Disprosiul şi gadoliniul sînt feromagnetice la temperaturi joase. Holmiul este unul dintre cele mai puţin răspîndite pămînturi rare şi care a fost foarte puţin studiat.

Unele din aceste elemente formează cu mercurul amalgame, iar altele nu.

Proprietăţi chimice. Au proprietăţi metalice pronunţate, cuprinse între acelea ale lantanului şi hafniului.

În aerul umed aceste elemente se oxidează la temperatura camerei.

Descompun încet apa la temperatura camerei şi se dizolvă uşor în acizi diluaţi. Unele din ele dau cu hidrogenul hidruri şi în genere sînt trivalente în combinaţii. Numai ceriul dă naştere la combinaţii tetravalente stabile.

Acizii minerali la fierbere intră în reacţie cu pămînturile rare. Oxizii şi hidroxizii acestor elemente au proprietăţi bazice şi nu se dizolvă în exces de reactiv. Sărurile lor nu hidrolizează cu apa, carbonaţii şi oxalaţii prin încălzire se descompun, dînd oxidul metalic respectiv. Reacţionează uşor cu halogenii, sulful ,seleniul, telurul, arsenul şi antimoniul.

Ceriul are proprietăţi reducătoare, putînd reduce oxidul şi bioxidul de carbon : în pulbere are proprietăţi piroforice.

Întrebuinţări. Pămînturile rare sînt elemente ce găsesc din ce în ce mai multe utilizări în practică, ele constituind metalele viitorului.

Ca oxizi sînt folosite la colorarea sau decolorarea sticlei şi la obţinerea sticlei ce absoarbe razele ultraviolete. Ochelarii confecţionaţi dintr-o sticlă ce conţine puţin neodim face posibilă o vedere mai clară în ceaţă, în amurg sau în lumina prea tare a soarelui, iar cei făcuţi cu ceriu absorb razele ultraviolete.

Mai sînt utilizate la impermeabilizarea ţesăturilor, făcîndu-le rezistente la acizi.

Metalul mixt — avînd proprietăţi piroforice — este folosit la obţinerea pietrelor pentru brichete, ca absorbant de gaze în tuburile electronice etc.

Ceriu este folosit şi la prepararea unor aliaje (în afară de aliajele piroforice), el fiind şi un dezoxidant sau desulfurant energic al fontei, dînd naştere cu aluminiul sau magneziul la aliaje importante.

Întrucît unii oxizi ai acestor elemente devin incandescenţi la temperaturi înalte, ei sînt utilizaţi la confecţionarea manşoanelor de la sitele incandescente pentru lămpile cu gaz de iluminat (numite lămpi Auer). Pentru aceasta se foloseşte azotatul de ceriu în amestec cu azotatul de toriu, care prin calcinarea lor dau, pe fibra ce constituie manşonul acestor lămpi, un amestec de oxizi de ceriu şi toriu.

Scanned with OKEN Scanner

PERIOADA ACTINIDELOR

Actinidele sînt elemente din perioada a VII-a, ce au numere de ordine cuprinse între 90 şi 100, elemente la care electronii de valenţă se află şi pe al treilea strat electronic. În această perioadă sînt cuprinse elementele toriu, protoactiniu uraniu, elemente pe care le-am studiat. Pe lîngă aceste trei elemente, dintre actinide mai fac parte neptuniul, plutoniul, americiul, curiul, berkeliul, californiul, ateneul şi centuriul, elemente care nu se află nici libere şi nici sub formă de combinaţii în natură, elemente ce au putut fi obţinute prin bombardarea cu anumite particule a uraniului şi pe care le vom studia la radioactivitate.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL III

CARACTERELE GENERALE ALE ELEMENTELOR ÎN STARE METALICĂ

Căutînd să facem o generalizare asupra elementelor metaloidice, constatăm că nu putem face aceasta, deoarece ele nu au caractere comune. Unii metaloizi sînt gazoşi, alţii lichizi şi alţii solizi la temperatura camerei, culorile metaloizilor sînt foarte diferite, unii sînt duri, cum este diamantul, iar alţii moi, cum este grafitul etc.

Nu acelaşi lucru putem să-l spunem despre elementele zise metalice. Acestea au multe caractere comune. În cele ce urmează vom căuta să arătăm caracterele comune ale metalelor.

Structura metalelor. Metalele au o structură cristalină. În reţeaua cristalină a metalelor, atomii se găsesc mai ales ca ioni pozitivi, în nodurile reţelei cristaline, adică despărţiţi de electronii lor de valenţă. Electronii de valenţă se află printre nodurile reţelei cristaline, trecînd treptat de la unii atomi la alţii, ei rotindu-se cînd în jurul unui nucleu cînd în jurul altui nucleu. Legătura dintre ioni este asemănătoare legăturii covalente, cu deosebire că această legătură nu este stabilă, ci mobilă, electronii de valenţă ai unui atom nu se leagă numai de un anumit alt atom, ci poate stabili pe rînd legături cu oricare din ceilalţi atomi învecinaţi, legături ce se găsesc într-o continuă desfacere şi refacere în reţeaua cristalină. Aceasta constituie *legătura metalică.*

Reţeaua cristalină a metalelor mai este caracterizată prin aceea că nu este formată din monocristale, ci din agregate de numeroase cristale mici, numite *cristalite*, formînd deci un agregat policristalin (fig. 36). Metalele cristalizează de obicei în reţele dintre cele mai simple, cum sînt reţeaua cubică, reţeaua

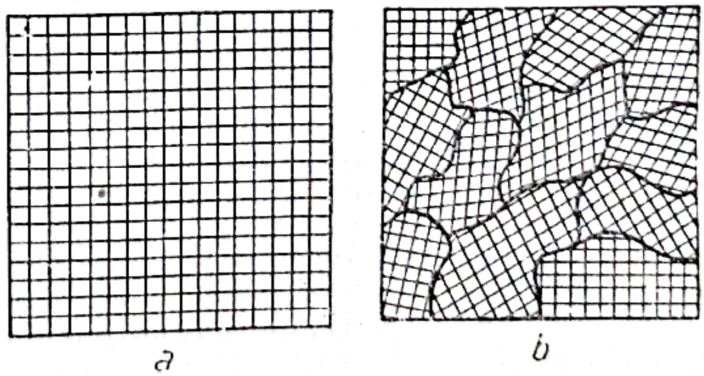


Fig 36 — Reprezentarea schematică a reţelelor unui monocristal (a) şi a unui agregat policristalin (b)

cubică centrată intern şi reţeaua hexagonală compactă. În reţeaua cubică cu feţe centrate cristalizează Ag, Au şi Rh.

Proprietăţile fizice ale metalelor. Metalele sînt solide, la temperatura camerei, cu excepţia Hg, care este lichid. Ca aspect exterior metalele în masă compactă au luciu metalic, întrucît ele reflectă puternic razele de lumină. Cu excepţia magneziului şi a aluminiului, celelalte metale în stare de pulbere sînt negre sau cenuşii-închis ; magneziul şi aluminiu îşi păstrează luciul metalic şi cînd sînt sub formă de pulbere.

Metalele au conductibilitate electrică şi termică ridicată ; argintul şi aurul sînt cei mai buni conductori electrici şi termici, iar cei mai slabi sînt plumbul şi mercurul. O dată cu creşterea temperaturii scade şi conductibilitatea electrică şi cea termică a metalelor, care creşte o dată cu scăderea temperaturii, pentru ca la zero absolut să fie maximă.

Conductibilitatea electrică a metalelor este datorită structurii lor şi anume electronilor oarecum liberi, care fac să se transmită electricitatea de la un electron la altul. Din cauză că electronii nu sînt legaţi de anumiţi ioni, sub influenţa unei diferenţe de potenţial mici, ei încep să se deplaseze, transportînd astfel curentul electric.

Metalele au o conductibilitate electrică de mai multe sute de mii de ori mai mare decît aceea a electroliţilor. De asemenea şi modul de transport al electricităţii prin metale şi prin electroliţi este diferit. La electroliţi, conductibilitatea electrică este datorită migrării ionilor la poli şi descărcării acestora de sarcini electrice, electroliţii numindu-se din această cauză conductori electrici de clasa a II-a. La metale, la trecerea curentului electric, acestea nu suferă o transformare chimică, ci electronii lor se orientează astfel ca să poată trece electricitatea ; ei sînt denumiţi conductori electrici de ordinul I.

Faptul că conductibilitatea electrică scade o dată cu creşterea temperaturii este o urmare a mişcării termice din ce în ce mai puternice ale ionilor în reţeaua cristalină, ceea ce face ca unda electrică să se transmită mai cu greutate din electron în electron, întrucît deplasarea electronilor este îngreunată în acest caz.

Metalele supuse unui efort se deformează relativ uşor, ele sînt plastice, ductile, se forjează uşor şi se lamineză bine. Astfel, un metal sub acţiunea unui efort se alungeşte. Alungirea metalelor se face supunînd metalul unui efort, iar la îndepărtarea efortului se poate ca metalul să revină la forma lui iniţială ; aceasta constituie *alungirea elastică*. Dacă însă efortul este mai mare, metalul nu mai poate reveni la forma sa iniţială. În acest caz alungirea este plastică (alungire permanentă). La un efort superior, metalul se rupe, subţiindu-se în partea ruptă.

Metalele se împart în metale uşoare — atunci cînd ele au greutatea specifică sub 5 — şi metale grele — cu greutatea specifică cuprinsă între 5 şi 22,5 — metale uşoare fiind Li, Na, K, Ca, Mg, Cs, Al, Ba, etc., iar Pt, Au, Ir, Ru etc. sînt metale grele. Cele mai multe metale uşoare au puncte de topire scăzute, iar metalele grele au puncte de topire ridicate. Mercurul —33,8° şi apoi cesiul (28°) au punctele de topire cele mai joase, iar wolframul are punctul de topire cel mai ridicat (3 370°). Punctele de fierbere ale metalelor sînt foarte ridicate,

Scanned with OKEN Scanner

iar vaporii lor sînt monoatomici. De asemenea avem metale moi, ca Li, Na, K, Pb şi metale dure, ca de exemplu cromul, care poate zgîria sticla.

În genere, proprietăţile ce le au metalele în stare solidă se păstrează şi la cele în stare lichidă, ca de exemplu opacitatea, luciul, conductibilitatea electrică şi cea calorică. Aceasta ne arată că şi în stare lichidă metalele sînt alcătuite din ioni şi electroni liberi, la fel ca în cazul stării solide a metalelor. Metalele în stare de vapori nu-şi mai păstrează însă proprietăţile şi se comportă ca orice gaz, de unde şi constituţia lor diferită, faţă de metalele în stare lichidă sau solidă.

Proprietăţile chimice ale metalelor. Proprietatea chimică importantă a metalelor este uşurinţa de a ceda electronii lor de valenţă şi deci de a se transforma în ioni pozitivi, din care cauză noi spunem că sînt electropozitive. Datorită uşurinţei lor de a ceda electroni, metalele sînt reducători puternici.

Uşurinţa metalelor de a ceda electroni diferă de la metal la metal. Un metal este cu atît mai activ, cu cît el cedează mai uşor electronii săi. Dacă introducem într-o soluţie de azotat de plumb o bucată de zinc, constatăm că zincul va trece în soluţie şi din soluţie se va separa plumbul, conform ecuaţiei :

$$Zn + Pb(NO_3)_2 = Pb + Zn(NO_3)_2$$

sau sub formă ionică :

$$Zn + Pb^{++} = Pb + Zn^{++}$$

În acest caz atomii de zinc au cedat electronii de valenţă ionilor de plumb, ei transformîndu-se în ioni de zinc, în timp ce ionii de plumb se descarcă, dînd naştere plumbului metalic. Această reacţie este o reacţie de oxidoreducere, zincul oxidîndu-se, iar plumbul reducîndu-se. Dacă introducem însă într-o soluţie de azotat de zinc plumb metalic, constatăm că nu are loc o reacţie chimică, de unde tragem concluzia că zincul este mai activ decît plumbul. Dacă însă introducem plumb într-o soluţie de sulfat de cupru are loc reacţia :

$$Pb + CuSO_4 = PbSO_4 + Cu$$

sau reacţia ionică :

$$Pb + Cu^{++} = Pb^{++} + Cu$$

Deci plumbul este mai activ decît cuprul, putînd ceda acestuia electronii săi. Aranjarea celor mai importante metale în ordinea scăderii activităţii lor chimice este următoarea :

Scăderea activităţii chimice a atomilor neutri →

K, Na, Ca, Mg, Al, Mn, Zn, Fe, Ni, Sn, Pb, H_2, Cu, Hg, Ag, Au

← Scăderea capacităţii ionilor de a accepta electroni

Această aranjare a elementelor după activitatea lor chimică poartă numele de *seria tensiunilor*. Seria tensiunilor ne duce la următoarele concluzii, în legătură cu proprietăţile chimice ale metalelor.

1. Orice metal dislocuieşte şi deci reduce toate metalele care vin după el în soluţiile sărurilor lor, metalul respectiv putînd fi dislocuit şi deci redus de oricare din metalele care se află înaintea lui.

2. Metalele ce se află înaintea hidrogenului pot dislocui hidrogenul din acizii diluați.

3. Cu cît un metal se află mai la stînga în seria tensiunilor, cu atît el este mai activ, are proprietăți mai reducătoare cu atît el se transformă mai ușor în ioni și cu atît se reduc mai greu ionii lui.

Tendința pe care o au metalele de a trece în stare de ioni liberi se manifestă chiar la contactul metalului cu soluția uneia din propriile sale sări.

Astfel, introducînd o lamă de zinc într-o soluție de sulfat de zinc, lama capătă o ușoară încărcătură electrică negativă, care se manifestă printr-o diferență de potențial între zincul metalic și soluția sării sale, aceasta datorindu-se faptului că o parte din atomii de zinc ai lamei trec în soluție în stare de cationi liberi, pe cînd electronii de valență respectivi rămîn mai departe în lama de zinc încărcînd-o negativ.

Proprietatea pe care o au metalele de a trimite ioni de ai săi în soluție a fost numită de Nernst *tensiune de dizolvare electrolitică*. La această tensiune de dizolvare se opune însă presiunea osmotică a cationilor aflați dinainte în soluție. Metalul nu va putea trece în soluție decît atîta timp cît tensiunea de dizolvare electrolitică este mai mare decît presiunea osmotică a cationilor din soluție. În experiența cu zinc introdus în soluția sării de zinc, aceste două forțe antagoniste se echilibrează extrem de repede, din care cauză cantitatea de metal dizolvată este foarte mică. La starea de echilibru se stabilește un potențial propriu, care depinde de natura metalului, de concentrația soluției și de temperatură.

Metalele ce se află în stînga seriei tensiunilor au o tensiune de dizolvare mare, din care cauză ele vor trimite mulți ioni în soluție. Acesta este cazul zincului, care este pus în soluție de $ZnSO_4$ (fig. 37).

La metalele la care tensiunea de dizolvare este mică, ea rămîne inferioară presiunii osmotice a cationilor, în care caz nu lama metalică va ceda ioni soluției saline, ci dimpotrivă cationii acesteia tind să se depună pe lama metalică, dîndu-i astfel o încărcătură electrică pozitivă. Aceasta este cazul unei lame de cupru introduse într-o soluție de $CuSO_4$ (fig. 38).

Dacă vom uni cele două vase între ele, printr-un perete poros, datorită faptului că lama de zinc se încarcă negativ, iar lama de cupru pozitiv, va lua naștere un curent electric, dacă cele două lame vor fi unite între ele printr-un conductor metalic.

Constatăm deci că printr-o reacție chimică a luat naștere un curent electric. Astfel de dispozitive care produc curent electric în urma unui fenomen chimic poartă numele de pile electrice sau elemente galvanice. În această pilă electrică se dizolvă zincul iar cationii de cupru din soluție se depun pe placa de cupru (fig. 39). Cînd concentrațiile soluțiilor de $ZnSO_4$ și $CuSO_4$ corespund moleculei-gram intensitatea curentului astfel obținut este de 1,11 volți. Metalul care cedează electroni (zincul) este ca-

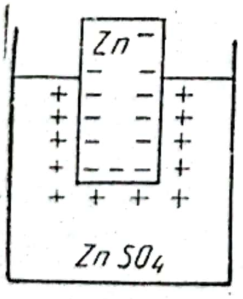


Fig 37 — Stratul dub'u electric la $Zn—ZnSO_4$

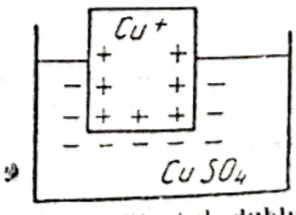


Fig. 38 — Stratul dublu electric la $Cu—CuSO_4$

todul pilei noastre, iar metalul care primește electronii cedați (cuprul) este anodul. Cifra 1,11 volți reprezintă diferența de potențial dintre cele două potențiale proprii, Cu — $CuSO_4$ și Zn — $ZnSO_4$.

Pentru aflarea fiecărui potențial propriu al metalelor s-a convenit să se ia potențialele în raport cu o lamă de platină care se află în contact permanent cu hidrogenul gazos la presiunea atmosferică și o soluție de H_2SO_4, în care această lamă este cufundată și care conține la litru un ion gram de hidrogen, acesta constituind *electrodul normal de hidrogen*.

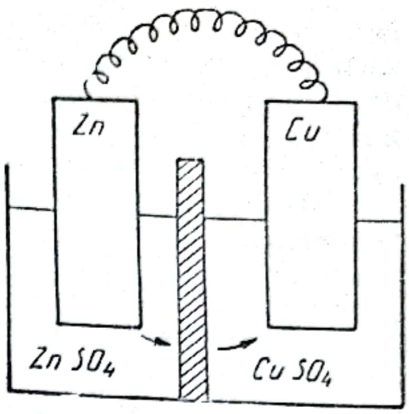


Fig 39. — Pila Daniel Iacobi

Cercetînd potențialele soluțiilor ce conțin un mol de sare, utilizînd electrodul normal de hidrogen, aflăm *potențialele normale*. Potențialele normale ale metalelor din seria tensiunilor sînt date în tabelul 63.

Tabelul 6

Potențialele normale ale unor elemente

Elementul	Metal ion	Volți	Elementul	Metal ion	Volți
Potasiu	K/K+	−2,92	Staniu	Sn/Sn++	−0,14
Sodiu	Na/Na+	−2,71	Plumb	Pb/Pb++	−0,33
Calciu	Ca/Ca++	−2,50	Hidrogen	H_2/2H+	0
Magneziu	Mg/Mg++	−2,35	Cupru	Cu/Cu++	+0,34
Aluminiu	Al/Al+++	−1,30	Mercur	2Hg/Hg_2++	+0,79
Zinc	Zn/Zn++	−0,76	Argint	Ag/Ag+	+0,81
Fier	Fe/Fe ++	−0,44	Aur	Au/Au+++	+1,38
Nichel	Ni/Ni	−0,25	Platin	Pt/Pt++	+1,68

S-au stabilit potențialele normale și la unii metaloizi, ca de exemplu la $F/F^- = +2,85$ volți, $Cl/Cl^- = +1,36$ volți, $Br/Br^- = +1,037$ volți, $I/I^- = +0,54$ volți, $O/OH^{--} = +0,40$ volți, $S/S_2^{--} = 0,508$ volți; pilele electrice servesc la aflarea concentrațiilor soluțiilor, făcînd măsurători de forțe electromotrice (determinări potențiometrice) în pile constituite diferit (pile de gaz cu chinhidronă etc.).

Seria tensiunilor ne dă relații în legătură cu proprietățile chimice ale metalelor. Importanța tehnică prezintă în special comportarea metalelor față de aer (deci a oxigenului din aer), față de apă și față de acizi.

Comportarea metalelor față de oxigen. Metalele sînt cu atît mai ușor atacate de oxigenul din aer, cu cît ele se află mai la începutul seriei tensiunilor și cu cît temperatura este mai ridicată. Metalele ce nu sînt atacate de oxigen la temperatura camerei sînt Hg, Au și metalele platinice.

Metalele alcaline ca și cele alcalino-pămîntoase sînt oxidate chiar la temperatura camerei de oxigenul din aer. Alte metale sînt atacate de oxi-

genul din aer la temperatura camerei, numai la suprafaţa lor, din cauza formării — în urma oxidării — a unui oxid dens şi rezistent, care opreşte oxidarea mai departe a metalului respectiv. Astfel se comportă aluminiul, zincul, magneziul, cromul etc. La temperaturi ridicate şi aceste metale sînt oxidate în toată masa lor.

Unii din oxizii ce iau naştere prin oxidarea metalelor în aer au forma peroxidică, cum sînt cei de sodiu sau de potasiu. Unii din oxizii metalici se dizolvă în apă, dînd naştere la hidroxizi, cum este cazul oxizilor metalelor alcaline sau alcalino-pămîntoase.

Comportarea metalelor faţă de apă. Aceasta variază după locul pe care metalul respectiv îl ocupă în seria tensiunilor. Cele din capul seriei tensiunilor reacţionează puternic cu apa, chiar la temperatura camerei, dezvoltînd hidrogen, ca în cazul metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase (cu excepţia magneziului). Metalele ce se găsesc după magneziu reacţionează mai greu cu apa, la temperatura camerei, din cauza formării unui strat protector de hidroxid insolubil la suprafaţa metalului. Alte metale — ca zincul şi fierul — reacţionează cu apa numai cînd aceasta se află în stare de vapori. Metalele ce se află în seria tensiunilor după hidrogen, care deci nu pot ceda electronii ionilor de hidrogen ai apei, nu reacţionează cu apa nici la temperaturi ridicate.

Comportarea metalelor faţă de acizi. Şi în cazul acizilor, ca şi în cazul apei, metalele reacţionează cu acizii cu atît mai puternic, cu cît metalul se găseşte mai la începutul seriei tensiunilor, reacţia cu acizi a metalelor fiind chiar mai puternică decît în cazul apei. Astfel, magneziul şi aluminiul, care reacţionează cu apa numai la cald, cu acizii reacţionează chiar la rece, din cauză că în acest caz nu mai ia naştere stratul de hidroxid protector. Se poate însă forma un strat protector de sare insolubilă, cum este cazul plumbului cufundat în acid sulfuric, cînd ia naştere $PbSO_4$, care este insolubil, împiedicînd astfel restul metalului de a mai fi atacat. Unele metale — ca fierul, aluminiul, cromul — deşi sînt uşor atacate acizii azotic şi sulfuric diluaţi, nu sînt atacate de aceşti acizi cînd ei sînt concentraţi. Dacă aceste metale au fost cufundate în acizi concentraţi, după aceasta ele nu mai sînt atacate nici de acizi diluaţi. Acest fenomen se numeşte pasivitate şi se datoreşte formării unui strat protector foarte subţire de oxid.

Metalele care se află în seria tensiunilor după hidrogen, deci care au o afinitate mai mare pentru electroni, nu reacţionează cu acizii, decît cu acei care au proprietăţi oxidante. Dintre aceste metale fac parte cuprul, argintul, mercurul, în care caz nu se dezvoltă hidrogen. Cuprul reacţionează cu acidul azotic astfel: mai întîi acidul azotic oxidează cuprul în oxid cupric, iar acesta reacţionează mai departe cu acidul azotic, dînd naştere azotatului de cupru, conform ecuaţiilor:

$$3\ Cu + 2\ HNO_3 = 3\ CuO + H_2O + 2\ NO$$

$$CuO + 2\ HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + H_2O$$

Coroziunea metalelor. Se numeşte coroziune orice proces de distrugere chimică a metalelor, sub acţiunea mediului înconjurător.

Scanned with OKEN Scanner

Coroziunea metalelor sub influența gazelor este foarte simplă, la suprafața metalului formîndu-se compușii respectivi, oxizi, sulfuri, carbonați bazici etc. Coroziunea în cazul mediului înconjurător lichid este mai complicată, ea putînd pătrunde și în interiorul metalului. Astfel, fierul în stare absolut pură nu se corodează în prezența apei. Fierul care conține impurități este corodat de apă pînă în adîncime, datorită formării la suprafața lui a numeroase micropile galvanice în contact cu apa. În acest caz apa este descompusă de impuritatea din fier în H^+ și OH^-. Ionii de oxidril, în prezența ionilor de fier care se află în soluție, vor da naștere hidroxidului feros, care în prezența oxigenului din aer și a apei se va oxida în hidroxid feric, conform ecuațiilor :

$$H_2O = H^+ + OH^-$$
$$Fe^{++} + 2\ OH^- = Fe(OH)_2$$
$$4\ Fe(OH)_2 + 2\ H_2O + O_2 = 4\ Fe(OH)_3$$

În mod analog, impuritățile contribuie și la coroziunea altor metale.

Coroziunea metalelor este influențată și de alți factori, ca : structura metalului, modul în care a fost prelucrat, proprietățile lichidului ce constituie mediul înconjurător etc.

Procesul de corodare a metalelor poate fi încetinit, adăugînd diferite substanțe denumite *inhibitori*. Acțiunea inhibitorilor este uneori atît de eficace, încît la adăugarea unui inhibitor unele metale devin insolubile în unii acizi. Cu ajutorul inhibitorilor se poate îndepărta rugina de pe fier, crusta de pe pereții cazanelor, fără ca metalul să fie atacat. Inhibitorii sînt în genere substanțe de natură organică.

Aluminiul este un metal ce rezistă bine la coroziunea atmosferică, datorită formării la suprafața lui a unui strat foarte subțire de oxid (Al_2O_3) insolubil. Nu același lucru se petrece cu fierul. Stratul de $Fe(OH)_3$ format la suprafața fierului nu este compact, ci poros, casant și slab aderent la suprafața metalului, din care cauză umiditatea din aer face să ia naștere alte micropile galvanice sub stratul de rugină și astfel fierul ruginește complet.

Măsurile ce se iau spre a îndepărta coroziunea metalelor sînt foarte diferite. Se acoperă metalul cu vopsea de ulei, cu lac, email sau cu un strat subțire dintr-un alt metal. Astfel, fierul poate fi acoperit cu staniu (cositorire) sau zinc (zincare) etc.

Cînd cositorim de exemplu fierul (tablă albă), staniul protejează bine metalul atîta timp cît stratul de staniu pe fier este continuu. Cînd stratul, de staniu este deteriorat, locul dezgolit vine în contact cu umiditatea dînd naștere unei diferențe de potențial, în care polul negativ este staniul, iar fierul este anodul. Electronii se îndreaptă de la fier la staniu și descarcă aici ionii de hidrogen, fierul distrugîndu-se, expulzînd mereu ionii în soluție (fig. 40).

Deci fierul cositorit ruginește mai repede în locul descoperit decît cel neacoperit.

În cazul zincării, zincul fiind un metal ce se află în seria tensiunilor la stînga fierului (acoperirea anodică), la deteriorarea zincului protector ia naștere o diferență de potențial, zincul fiind anod, iar electronii trecînd de la

zinc la fier și deci zincul se distinge, fierul rămînînd mai departe protejat. Deci la protejarea metalelor cu un alt metal se va căuta ca metalul protector să se afle în seria tensiunilor mai la început decît metalul protejat. Fierul sau oțelul se mai poate acoperi cu cadmiu (cadmiere), cupru (arămire), crom (cromare), nichel (nichelare) etc.

Aliaje. Prin aliaj înțelegem substanța obținută prin topirea la un loc a două sau mai multe metale sau a metalelor cu metaloizii și apoi prin soli-

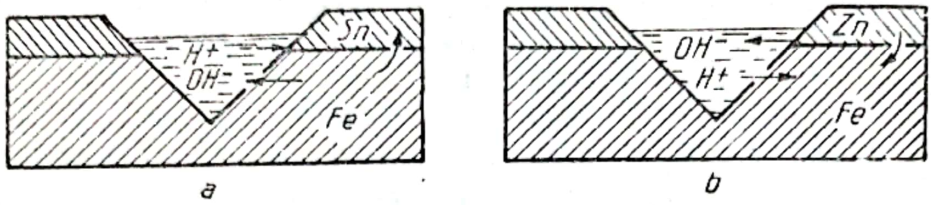


Fig. 40 — Schema coroziunii fierului (după *N. Glinka)*

dificarea acestora. În tehnică aproape nu se utilizează metalele în stare pură, întrucît ele nu îndeplinesc condițiile tehnologice, din care cauză se întrebuințează numai aliajele.

Unele metale se pot amesteca între ele în orice proporții, altele însă nu se amestecă decît în anumite proporții, formînd soluții solide, metalul ce se află în cantitate mai mare fiind dizolvantul, iar cel care este în cantitate mai mică fiind substanța dizolvată. Aliajele pot fi deci fie amestecuri propriu-zise, fie *soluții solide.*

Se poate ca între diferitele metale ce formează aliajul să se petreacă chiar o reacție chimică, obținîndu-se compuși chimici bine definiți. Astfel s-au putut identifica în aliaje următorii compuși chimici : AuZn, Au_3Zn_5, $AuZn_3$, Na_4Sn, NaSn, $NaSn_2$ Mg_2Pb etc.

Aliajele în stare solidă pot fi omogene ; acesta este cazul cînd între componenții aliajului se formează un singur compus chimic sau cînd aliajul este o soluție solidă. Se formează o soluție solidă atunci cînd atomii metalelor ce constituie aliajul se pot substitui unii pe alții în rețeaua cristalină, fără ca structura cristalină să fie transformată.

Sînt însă și aliaje care formează sisteme neomogene. În acest caz, la răcirea topiturii de metale se va separa în stare solidă mai întîi o parte dintr-unul din metale. Astfel dacă avem o topitură formată din 90 părți staniu și 10 părți plumb, la răcire vom obține mai întîi staniul solid, acest fenomen petrecîndu-se la o temperatură mai scăzută decît temperatura de solidificare a staniului pur (datorită acestei proprietăți se poate calcula greutatea moleculară a plumbului prin metoda crioscopică, la fel ca în cazul soluțiilor apoase).Aliajele pot fi studiate mai ales prin metode fizice de analiză. În special la studiul aliajelor folosim analiza fizico-chimică, care constă în cercetarea cantitativă a variației presiunii vaporilor, a temperaturii de topire, a conductibilității electrice, a vîscozității, a greutății specifice, etc. a aliajului în funcție de compoziția lui. Datele obținute prin analiza fizico-chimică se înscriu într-o diagramă, unde pe abscisă se trec diferitele compoziții ale aliajului, iar pe ordonată se trece una din celelalte proprietăți.

Această diagramă poartă numele de diagrama *compoziției-proprietate* și ea definește transformările ce au loc în sistem, în compoziția produșilor formați etc.

Dintre analizele fizico-chimice cele mai des folosite în metalurgie sînt analizele termice, adică studierea diagramelor *compoziție-temperatură de topire*, acestea fiind numite și *diagrame de fuzibilitate*. Diagramele de fuzibilitate se obțin construind mai întîi curbele de răcire ale aliajelor, adică diagramele *temperatură-timp*. Pentru aceasta se iau metalele ce vor constitui aliajul în stare pură și se prepară din acestea o serie de amestecuri cu compoziții diferite. Se topesc separat aceste amestecuri și se răcesc încet, notînd temperatura de răcire a aliajului la anumite intervale de timp. Se trec într-o diagramă datele obținute (fig. 41).

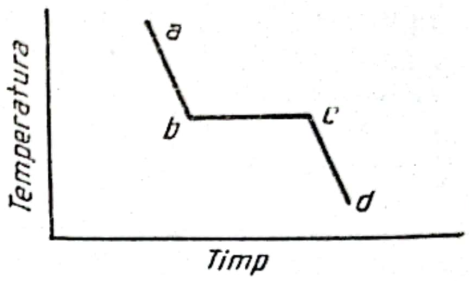


Fig. 41 — Diagrama temperatură-timp

Dreapta *ab* reprezintă intervalul de răcire a topiturii. În punctul *b* începe să se formeze faza solidă, care este însoțită de o degajare de căldură; de la *b* la *c* coexistă faza solidă și cea lichidă, iar în *c* întreaga topitură se solidifică. Dreapta *cd* reprezintă răcirea în timp a aliajului solid.

Pe baza unor astfel de curbe de răcire se construiește apoi diagrama de fuzibilitate (fig. 42).

Să luăm și să studiem diagramele de fuzibilitate ale aliajelor de diferite compoziții. Se ivesc patru cazuri diferite și anume:

1. cele două metale nu se amestecă de loc între ele;
2. cele două metale formează în stare topită un amestec omogen în orice proporție, dar se separă complet la solidificare;
3. cele două metale formează în stare topită un amestec omogen în orice proporție, putînd da naștere unei combinații care la solidificare se separă complet de fiecare din ele;
4. Cele două metale formează în orice proporție un amestec omogen, atît în stare topită, cît și în stare solidă.

1. *Cele două metale nu se amestecă de loc între ele.*

Curba a, b, c, d, reprezintă curba de răcire a unuia din metale (metalul cu temperatura de topire mai ridicată), iar curba c, d, e, f reprezintă curba de răcire a celuilalt metal (metalul cu temperatura de topire mai joasă) (fig. 43). În acest caz nu se va putea forma un aliaj, cei doi componenți ai topiturii neamestecîndu-se.

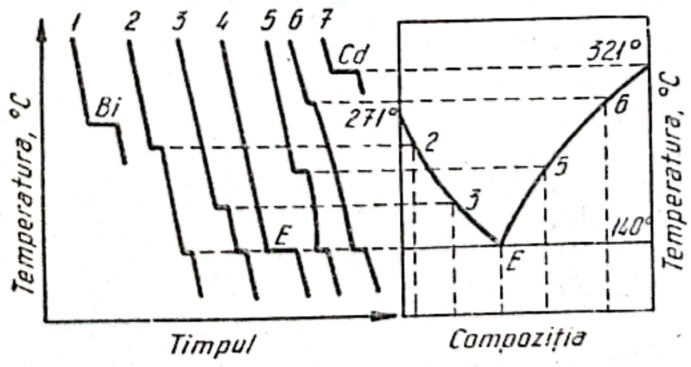


Fig. 42 — Diagrama de fuzibilitate

Acesta este cazul topiturilor argint-fier, argint-vanadiu sau aluminiu-plumb.

2. *Cele două metale formează în stare topită un amestec omogen în orice pro-*

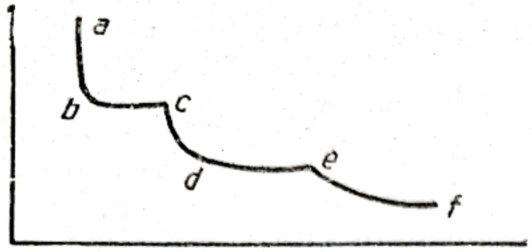


Fig. 43 — Diagrama de fuzibilitate cînd metalele nu se amestecă între ele (*după N. Glinka*)

porție, dar se separă complet la solidificare. În acest caz curba de răcire și diagrama de fuzibilitate se prezintă ca la pagina 597. Acesta este cazul aliajului bismut-cadmiu sau al aliajului stibiu-plumb. Punctul E, comun celor două curbe, este punctul corespunzător eutecticului, care în cazul aliajului bismut-admiu corespunde la 60 % Bi și 40% Cd, iar în cazul aliajului stibiu-plumb, la 13 % Sb și 87% Pb. În aceste puncte și faze (solidă și lichidă) pot fi alcătuite fiecare din cele două metale.

3. *Cele două metale formează în stare topită un amestec omogen în orice proporție și pot da naștere totodată unei combinații care la solidificare se separă complet de fiecare din ele.* Acesta este cazul aliajului magneziu-plumb care dă naștere la combinații intermediare, cum este Mg_4Al_3.

În acest caz diagrama de fuzibilitate va trebui să conțină și compusul obținut prin aliare. Astfel, în cazul aliajului magneziu-plumb, diagrama are înfățișarea din figura 44.

4. *Cele două metale formează în orice proporție un amestec omogen, atît în stare topită, cît și în stare solidă.* Acesta este cazul soluțiilor solide, adică al acelor soluții de metale care, cristalizînd în rețele de același fel și avînd atomi sau ioni de mărimi asemănătoare, se pot înlocui în orice proporție unul pe celălalt pe rețeaua cristalină, constituind ceea ce denumim cristale mixte.

Acesta este cazul aliajelor cupru-nichel sau argint-aur. În acest caz, compoziția topiturii variază neîncetat ca și compoziția cristalelor separate și deci temperatura la care se face solidificarea nu este constantă; ea scade pe măsură ce solidificarea crește, pînă la un minim a cărui compoziție depinde de compoziția amestecului inițial.

În acest caz, curba de răcire nu are ramuri paralele cu abscisa, întrucît solidificarea nu se face la o temperatură constantă, ci avem un punct de frîngere corespunzător apariției primelor cristale și un al doilea punct de frîngere cînd solidificarea este terminată. Curba de răcire va avea înfățișarea din figura 45.

Aici nu avem nici maxime, nici puncte eutectice și punctele de fierbere ale soluțiilor solide nu coincid cu punctele lor de solidificare și deci avem două curbe complet separate, una reprezentînd curba de topire, care se află ceva mai sus și cealaltă reprezentînd curba de solidificare, așezată sub ea, ambele curbe întîlnindu-se numai la punctele de topire ale metalelor pure.

În porțiunea I există aliajul topit, în porțiunea a II-a soluția solidă, iar în

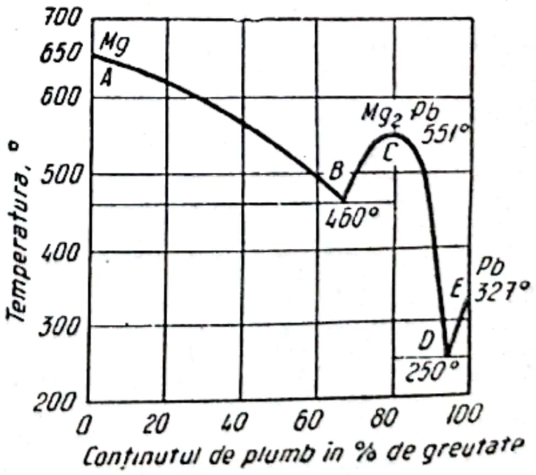


Fig. 44 — Diagrama de fuzibilitate în cazul sistemului Mg-Pb (*după N. Glinka*)

Scanned with OKEN Scanner

porțiunea a III-a coexistă și faza solidă și cea lichidă.

Se pot întîlni cazuri în care cele două metale, deși solubile unul într-altul în orice proporție în stare topită, totuși să nu poată intra în orice proporție în alcătuirea cristalelor lor mixte, sau se poate ca cele două metale să dea naștere la mai mulți compuși intermetalici. Diagramele de fuzibilitate în aceste cazuri, ca și în cazul aliajelor constituite din mai mult de două metale, sînt mult mai complicate. Pe lîngă analiza fizico-chimică, aliajele sînt supuse și la analizele microscopică și röntgenografică, spre a se obține date în legătură cu structura policristalină a aliajelor.

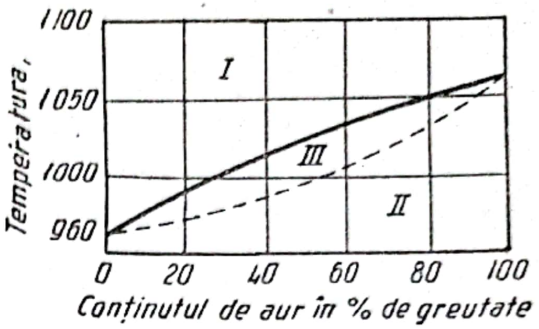


Fig. 45 — Diagrama de fuzibilitate în cazul sistemului Ag—Au *(după N. Glinka)*

În general proprietățile aliajelor diferă de proprietățile metalelor ce formează aliajul; ele nu sînt media aritmetică a proprietăților componenților aliajului respectiv.

Astfel, temperatura de topire a aliajelor de foarte multe ori este mai mică decît temperatura la care se topesc componenții aliajului. Astfel, aliajul lui Wood (4 părți Pb, 2 părți Sn, 6 părți Bi și 1 parte Cd), se topește la 75°, pe cînd temperatura de topire a staniului (metalul din aliaj care se topește cel mai ușor) este la 232°.

De obicei, duritatea aliajelor este superioară durității fiecărui component al aliajului, cu deosebirea că atunci cînd la aliere s-au obținut compuși chimici sau soluții solide, acestea din urmă au dat și o rezistență mare aliajului

CAPITOLUL IV

RADIOACTIVITATEA

RADIOACTIVITATEA NATURALĂ

La puțin timp după descoperirea razelor X de R ö n t g e n în anul 1896, H. B e c q u e r e l găsește că sărurile uraniului emit radiații. Aceste radiații au proprietatea de a pătrunde prin plăci de plumb sau de aluminiu și ele pot influența plăcile fotografice. Becquerel considera aceasta ca o proprietate caracteristică a uraniului și sărurilor lui, căruia i-a dat numele de radioactivitate.

Mai tîrziu, E. R u t h e f o r d supune sărurile de uraniu unui cîmp magnetic și el constată că radiațiile emise de sărurile de uraniu în cîmpul magnetic sînt deviate diferit. Unele din aceste radiații sînt deviate la stînga și au sarcina electrică pozitivă. Acestea au fost numite raze α. Radiațiile deviate la dreapta au sarcina electrică negativă și au fost denumite raze β, iar alte radiații numite γ nu sînt derivate în cîmpul magnetic (fig. 46).

Mai tîrziu se descoperă și alte elemente ce au proprietatea de a emite radiații. Acestea sînt toriul, poloniul, radiul, actiniul, protoactiniul, toate acestea fiind elemente cu greutăți atomice mari. Sînt însă și unele elemente cu greutăți atomice mici care emit radiații, ca potasiul, care emite raze β și γ, rubidiul și lutețiul, care emit raze β, samariul care emite raze α, osmiul, reniul etc.

P. și M. C u r i e au găsit că toate corpurile care sînt situate în apropierea elementelor radioactive capătă o radioactivitate proprie temporară, numită de ei radioactivitate indusă.

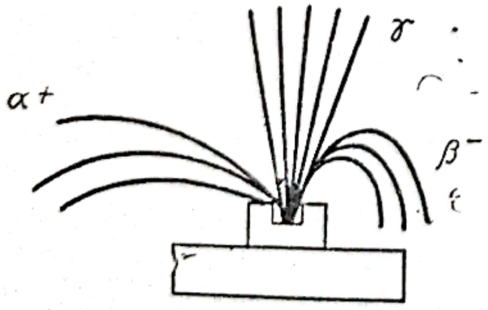


Fig. 46 — Radiațiile substanțelor radioactive

Rutheford și Soddy au emis următoarea teorie în legătură cu fenomenele radioactive: elementele radioactive emit în mod continuu un gaz puternic radioactiv, numit emanație; prin aceste emisiuni, elementele radioactive evoluează, transformîndu-se în elemente noi. Fenomenele radioactive nu sînt influențate de nici unul din factorii fizici obișnuiți, deci

temperatura, presiunea, concentrația etc. nu pot grăbi sau micșora transformarea radioactivă a unui element oarecare. Fenomenul de trecere a unui element radioactiv într-un alt element poartă numele de transmutarea materiei. Timpul după care jumătate din numărul atomilor unui element radioactiv au fost transmutați poartă numele de *perioadă de transformare*. Sînt elemente radioactive cu o perioadă de transformare mare, iar altele cu o perioadă de transformare foarte mică.

În legătură cu proprietățile pe care le au radiațiile radioactive acestea au fost arătate pe larg cînd s-a vorbit despre structura atomului și a nucleului elementelor și nu mai revenim asupra lor.

Clasificarea elementelor radioactive se face în trei mari familii, după originea elementelor radioactive și după ordinea transformărilor radioactive :

a) familia actino-uraniului cu 14 elemente ;
b) familia uraniului-radiului cu 17 elemente ;
c) familia toriului cu 12 elemente.

În fiecare familie iau naștere elemente noi, într-o aceeași ordine, transformările fiind însoțite de anumite radiații. Aceste familii de elemente radioactive sînt date în tabelul 64.

Puține din elementele enumerate au o viață lungă, astfel U I are o perioadă de transformare de 10^9 ani, U II de 10^5 ani, ionul de 10^4 ani, Th de 10^{10} ani. etc. Cele mai multe însă au o viață foarte scurtă, ca de exemplu RaC care are o perioadă de transformare de 10^{-4} secunde, ThC 10^{-7} secunde, AcC 10^{-3} secunde etc.

Emanațiile ce iau naștere în aceste trei familii radioactive sînt izotopi ai gazelor inerte, avînd toate un același număr de ordine și anume : radonul (radioemanația), cu greutatea atomică 222, toronul (torioemanația), cu greutatea atomică 220 și actinonul (actioemanația), cu greutatea atomică 218.

Elementele finale în care se transformă aceste elemente radioactive — elemente ce nu mai sînt radioactive — sînt izotopi ai plumbului și anume RaG cu greutatea atomică 206, AcD cu greutatea atomică 207 și ThD cu greutatea atomică 208. Ele au numărul de ordine 82 și proprietăți identice cu ale plumbului.

Soddy și Fajans au stabilit legea transformărilor radioactive și anume :

— cînd un element radioactiv emite o particulă α, greutatea lui atomică scade cu patru unități, iar numărul de ordine scade cu două unități ;

— cînd un element radioactiv emite o particulă β, greutatea atomică rămîne aceeași, iar numărul de ordine crește cu o unitate ;

— cînd un element radioactiv emite o particulă γ, greutatea atomică și numărul de ordine al elementului rămîn aceleași.

Energia transformărilor radioactive. În cazul transformărilor radioactive se degajă energii de mai multe milioane de ori mai mari decît energiile degajate în reacțiile chimice. Astfel, cînd explodează 1 g nitroglicerină, se dezvoltă 1 580 de calorii, iar la dezintegrarea unui gram de radiu se obțin 3 milioane de calorii.

Tabelul 64

Clasificarea elementelor radioactive

N. de ordine	Familia: Actino uraniu	Familia: Uraniu-radiu	Familia: Toriu	Nr. de ordine
92		**Uraniu I** (gr. atom. 238)		92
		↓ α		
90		Uraniu XI	**Toriu** (gr. atom. 232)	90
		↓ β		
91		Uraniu XII	α	91
92		↓ β		92
		Uraniu II	↓	
88	**Actinouraniu** (Gr. atom. 235)		Mezotoriu I	88
	↓ α			
90	Actiniu Y		β	90
	↓ β			
91	Protoactiniu	α	↓	91
	↓ α			
89	Actiniu	↓	Mezotoriu II	89
	↓ β		↓ β	
90	Radioactiniu	Ioniu	Radiotoriu	90
	↓ α	↓ α	↓ α	
88	Actiniu X	Radiu	Toriu X	88
	↓ α	↓ α	↓ α	
86	Actinon	Radon	Toron	86
	↓ α	↓ α	↓ α	
84	Actiniu A	Radiu A	Toriu A	84
	↓ α	↓ α	↓ α	
82	Actiniu B	Radiu B	Toriu B	82
	↓ β	↓ β	↓ β	
83	Actiniu C	Radiu C	Toriu C	83
	β ↓	β ↓	β ↓	
84	Actiniu C′ α	Radiu C′ α	Toriu C′ α	84
81	α Actiniu C″	α Radiu C″	α Toriu C″	81
	↓ β ↓	↓ β ↓	↓ β ↓	
82	Plumb (actiniu D) (gr. atom. 207)	Radiu D	Plumb (toriu D) (gr. atom. 208)	82
		↓ β		
83		Radiu E		83
		↓ β		
84		Radiu F (poloniu)		84
		↓ α		
82		Plumb (radiu G) (gr. atom 206)		82

De asemenea, energia solară este o energie obținută din transformarea hidrogenului în heliu. Circa 35 % din greutatea soarelui este constituită din hidrogen care se transformă în heliu (circa 500 miliarde kg hidrogen pe secundă), iar fiecare gram de hidrogen transformat în heliu degajă circa 1 500 miliarde calorii. Deci energia radiată de soare este o energie rezultată în urma transformării radioactive a hidrogenului în heliu. Astfel se explică marea cantitate de energie împrăștiată în tot spațiul de peste 3 miliarde de ani de cînd există soarele și aceea pe care o va mai radia încă vreo 10 miliarde de ani, datorită rezervelor sale de hidrogen. Datorită radiațiilor solare pe pămînt s-au putut forma cele 92 de elemente care la sinteza lor au acumulat imense cantități de energie. Deci, atomii elementelor constituie cea mai formidabilă sursă de energie, de milioane de ori mai mare decît orice sură de energie existentă.

REACȚII NUCLEARE ARTIFICIALE

În reacțiile chimice am văzut că este afectat învelișul exterior al atomului, nucleul atomului nesuferind transformări.

Nu același fenomen are loc în reacțiile nucleare, adică în fenomenele de radioactivitate (naturală sau artificială), unde au loc modificări chiar în structura nucleelor. În radioactivitatea naturală, nucleele atomilor grei se dezintegrează spontan, punînd în libertate razele α, β și γ.

Alături de aceste transmutări naturale ale materiei, știința a putut să provoace și transmutări artificiale. Astfel, în anul 1919, Rutherford supune azotul acțiunii razelor α și obține radiațiile formate din protoni și oxigen. Aceasta este prima reacție nucleară obținută în mod artificial. Cantitățile de protoni și de oxigen obținute sînt foarte mici și anume bombardînd timp de un an azotul cu particule α, date de un gram de radiu, oxigenul obținut atinge de-abia a mia parte dintr-un milimetru cub.

Punînd această reacție nucleară într-o ecuație, ea se reprezintă astfel :

$$^{14}_{7}\overrightarrow{N} + {}^{4}_{2}He = {}^{1}_{1}H + {}^{17}_{8}O$$

În reacțiile nucleare, cifra de sus, scrisă în stînga simbolului, reprezintă masa nucleului, iar cifra de jos, numărul de ordine, adică sarcina nucleului.

Această reacție nucleară ne arată că particulele α — care sînt nuclee de heliu și se numesc și helioni — rupînd un proton din nucleul azotului cu masa 14, sînt absorbite de restul nucleului, transformîndu-se în nucleul unui izotop al oxigenului, cu masa 17.

Experiențele făcute mai tîrziu de Rutherford și alți cercetători au dovedit că elementele ușoare (pînă la iod) spupuse bombardării cu particule α, pot fi dezintegrate artificial, din ele desprinzîndu-se cîte un proton.

Dacă se bombardează elementele grele cu particule α nu se observă emisiunea de protoni, aceasta din cauză că particulele α nu pot ajunge

în aceste cazuri pînă la nucleele elementelor grele, întrucît aceste nuclee au o zonă — o barieră de potențial — ce nu poate fi străbătută de particulele α, date de elementele radioactive, datorită repulsiei electrostatice.

Accelerînd viteza particulelor α utilizate la bombardare acestea vor putea străbate cu ușurință bariera de potențial a nucleelor grele, spre a putea ajunge la nucleu și a-l dezintegra. În acest caz, la dezintegrarea nucleelor grele se utilizează spre bombardare particule α accelerate. Se mai pot obține transmutări de materie și cu ajutorul protonilor accelerați sau al particulelor accelerate de hidrogen greu (deuteriu). Aceste particule sînt particule pozitive, cu ajutorul cărora se pot face dezintegrări și ele se numesc protoni ($_1^1H$), deutoni ($_1^2H$), și helioni ($_2^4He$). Aparatele care dau naștere la protoni, deutoni sau helioni poartă numele de ciclotroane și în aceste aparate se supune hidrogenul, deuteriul sau heliul la tensiuni electrice foarte mari, într-un cîmp electric uniform, dat de un dispozitiv electromagnetic.

Și electronii pot fi utilizați la obținerea unei reacții nucleare. Ei vor trebui să fie accelerați, operația făcîndu-se în acest caz în aparate numite *betatroane*.

Se obțin reacții nucleare și prin bombardarea nucleelor atomilor cu neutroni; aceștia se înseamnă în reacțiile nucleare cu $_0^1n$. Întrucît neutronii nu au sarcini electrice, pentru ei nu există barieră de potențial și ei pot pătrunde cu ușurință pînă la nucleele atomilor, spre a le dezintegra. De multe ori la bombardarea cu neutroni este nevoie chiar de a micșora viteza acestora, pentru ca ei să aibă timpul necesar să acționeze asupra nucleului.

F e r m i, în anul 1934, a bombardat toate cele 92 de elemente cu neutroni și a constatat că la început neutronul se încorporează nucleului lovit. Nucleul devine astfel instabil și se dezintegrează, de cele mai multe ori neutronul în plus se transformă într-un proton, emițînd raze β; astfel atomul elementului instabil se transformă într-un izotop al elementului, cu numărul de ordine imediat superior (*legea lui Soddy și Fajans*).

În acest caz, bombardînd uraniul — care este ultimul element din tabloul lui Mendeleev — cu neutroni, s-a putut obține elementul cu numărul de ordine 93, numit *neptuniu* Np; acesta la rîndul lui trece în elementul cu numărul de ordine 94, denumit *plutoniu* Pu. Au fost obținute și alte elemente, ce nu se află în natură și care au fost denumite americiu Am, curium Cru, berkeliu Bk, californiu Cf, ateneu At și centuriu Ct. Toate aceste elemente ce se obțin numai pe cale artificială și se află în tabloul lui Mendeleev după uraniu poartă numele de *elemente transuraniene*.

Reacțiile nucleare de formare a neptuniului și plutoniului sînt:

$$_{92}^{238}U + _0^1n = _{92}^{239}U$$

$$_{92}^{239}U = _{93}^{239}Np + e^-$$

$$_{93}^{239}Np = _{94}^{239}Pu + e^-$$

Plutoniul este un element transuranian, destul de stabil, perioada lui de transformare fiind de 24 000 de ani. Este un element radioactiv, care emite helioni, transformîndu-se într-un izotop al raniului $^{235}_{92}U$.

Din punct de vedere chimic, elementele transuranice nu au electronii de valență așezați numai pe învelișul ultim și penultim, ci și pe învelișul antipenultim. O astfel de comportare o au elementele ce urmează după actiniu (numărul de ordine 89) și ele au fost numite actinide, fiind situate în sistemul periodic, în afara tabloului general de care am pomenit mai înainte.

Cu ajutorul neutronilor și al particulelor accelerate s-au produs peste 800 de nuclee noi, care nu se găsesc în scoarța pămîntului, în acestea fiind cuprinse elementele transuraniene și izotopii celor 100 de elemente posibile din tabloul lui Mendeleev.

FISIUNEA NUCLEARĂ

La dezintegrarea nucleelor atomice se eliberează o cantitate foarte mare de energie. Probabilitatea de pătrundere în nuclee prin bombardament a particulelor accelerate este foarte mică și anume din 10 000 de particule proiectate, numai una pătrunde în nucleu, restul fiind pierdute; în cazul bombardării cu neutroni a nucleelor avem condiții mai favorabile, datorită faptului că ei nu au sarcini electrice care ar putea face o deviere a lor din nucleu; neutronii însă se obțin cu greu prin reacții nucleare, din cauza aceasta energia nucleară nu poate fi folosită în practică cu succes.

Hahn și Strassman, în anul 1939, constată că la bombardarea uraniului cu neutroni, acesta se rupe în două jumătăți, care au greutăți atomice asemănătoare și anume o jumătate este constituită dintr-un nucleu de bariu, iar cealaltă jumătate dintr-un nucleu de lantan.

Ruperea nucleului unui element și obținerea a două nuclee ce au numere de ordine și mase la aproximativ jumătate față de masa nucleului ce a suferit dezintegrarea poartă numele de *fisiune nucleară* și în acest caz se produce o cantitate de energie extraordinar de mare.

Fenomenul de fisiune nucleară nu este produs de uraniu $^{238}_{92}U$, ci de un izotop al uraniului $^{235}_{92}U$, care se află numai 0,7 % în uraniul obișnuit.

La bombardarea $^{235}_{92}U$ cu neutroni, ruperea nucleului are loc o dată cu emiterea de alți neutroni. Neutronii cu care se face bombardarea se numesc *neutroni primari*, iar cei ieșiți din reacția nucleară sînt *neutroni secundari*. La fiecare neutron primar se obțin 1—3 neutroni secundari, care la rîndul lor rup alți nuclei de uraniu și așa mai departe, pînă ce toată masa de uraniu a fost dezintegrată. Are loc deci o reacție înlănțuită, ce se produce cu o viteză foarte mare, degajînd o cantitate de energie extraordinar de mare.

Pentru realizarea acestei reacții este nevoie ca neutronii secundari să fie încetiniți, pentru ca ei să se afle mai mult timp în contact cu nucleele de uraniu. Aceasta se obține prin trecerea neutronilor printr-o substanță cu greutate atomică mică, numită „moderator", cum pot fi hidrogenul, deuteriul, beriliul sau carbonul.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru ca reacția în lanț să aibă loc, trebuie ca $^{235}_{92}U$ să se afle sub formă de bucăți de uraniu destul de mari, întrucît altfel neutronii secundari obținuți sînt proiectați afară din bucată, înainte de ciocnirea lor cu alte nuclee de uraniu și reacția în lanț se întrerupe. Prin *masă critică* înțelegem cantitatea minimă de uraniu la care poate avea loc reacția în lanț; operația de obținere a izotopului de uraniu 235 în cantități mari este însă o operație foarte dificilă.

Nu poate fi folosit uraniul obișnuit la fisiunea nucleară, întrucît neutronii secundari sînt absorbiți de $^{238}_{92}U$. Se poate folosi și uraniul obișnuit la fisiunea nucleară, în cazul cînd acesta este pus în pila uranică. În pila uranică se pun blocuri de uraniu la anumite distanțe, între care se intercalează grafit. Instalația se face astfel încît neutronii secundari, obținuți prin dezintegrarea $^{235}_{92}U$, să fie cît mai puțin absorbiți de $^{238}_{92}U$, ei putînd efectua deci reacția înlănțuită. Cantitatea minimă pentru funcționarea unei pile uranice este de 6 tone uraniu pur. Prin absorbția unei părți din neutronii secundari de către $^{238}_{92}U$, se obține plutoniul, care la rîndul lui separat poate da și el naștere unei reacții în lanț.

$^{235}_{92}U$ și Pu au fost folosite de americani la fabricarea bombelor atomice. Energia atomică poate și trebuie însă să fie folosită în scopuri pașnice, pentru progresul omenirii.

Problema alimentării civilizației viitoare cu energie este practic rezolvată. Combustibilul nuclear oferă — la o greutate egală — de milioane de ori mai multă energie. Pilele nucleare au avantajul că ocupă un spațiu foarte mic și ele vor putea servi la alimentarea vapoarelor, a locomotivelor, a rachetelor etc. cu combustibil.

UTILIZAREA PRACTICĂ A IZOTOPILOR RADIOACTIVI

Utilizarea practică a izotopilor radioactivi a luat în ultimul timp o mare dezvoltare, ei fiind folosiți cu deosebire în chimie, biologie, agricultură, industrie, geofizică, medicină, etc.

În urma descoperirii unui număr din ce în ce mai mare de reacții nucleare, numărul izotopilor cunoscuți a crescut; se cunosc astăzi mai mult de 1 100 de izotopi, dintre aceștia circa 270 sînt izotopi stabili, iar restul radioactivi. Circa 40 dintre ei sînt izotopi ai elementelor ce posedă o radioactivitate naturală, iar aproximativ 800 de izotopi sînt obținuți prin dezintegrarea artificială a elementelor.

Utilizări practice au găsit în special izotopii radioactivi și mai ales acei ce au o perioadă de dezintegrare mare, ca de exemplu:

$^{3}_{1}H$ $^{14}_{6}C$ $^{32}_{15}P$ $^{35}_{16}S$ $^{36}_{17}Ce$ $^{45}_{20}Ca$ $^{51}_{22}Ti$ $^{51}_{24}Cr$ $^{55}_{26}Fe$ $^{60}_{27}Co$ $^{59}_{28}Vi$ $^{65}_{33}Zu$ $^{76}_{33}As$ $^{82}_{35}Br$ $^{99}_{42}Mo$ $^{108}_{47}Ag$

$^{113}_{50}Sn$ $^{185}_{74}W$ $^{203}_{80}Hg$ $^{205}_{80}Hg$

Folosirea izotopilor radioactivi este în strînsă legătură cu proprietatea acestora de a emite diferite radiații. Dacă într-o substanță căreia i s-au adăugat izotopi radioactivi i se urmărește, radiațiile produse în

cursul proceselor chimice vom putea să ne dăm seama de modul şi de viteza cu care au loc transformările chimice.

Folosirea izotopilor radioactivi în tehnică şi în cercetările ştiinţifice se face în moduri felurite. Vom lua două exemple din numeroasele moduri de utilizare a acestora.

I. Ştim că la saponificarea unui ester se obţine un alcool şi un acid

$$CH_3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - O\ C_2H_5 + H_2O \longrightarrow CH_3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - OH + HO - C_2H_5$$

Mecanismul acestei saponificări poate fi reprezentat în două feluri :

$$CH_3 - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - O - \boxed{C_2H_5 + H - O} - H \qquad (I)$$

$$CH_3 - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - \boxed{O - C_2H_5 + H} - O - H \qquad (II)$$

Se pune întrebarea care din legăturile esterului acetic se desfac prin saponificare.

Pentru aceasta se prepară prin sinteză un ester ce are în molecula sa un izotop radioactiv (atom marcat) de O^{18}, acesta fiind aşezat astfel :

$$CH_3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - O^{18} - C_2H_5$$

În urma procesului de saponificare se constată, prin cercetarea radiaţiilor, date că izotopul radioactiv s-a legat de acidul acetic şi că deci reacţia chimică a avut loc în modul următor :

$$CH_3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - O^{18} - C_2H_5 + H_2O \longrightarrow CH_3 - COO^{18}H + C_2H_5OH$$

În concluzie se constată că saponificarea esterului are loc după mecanismul I şi nu după mecanismul II.

II. Al doilea exemplu să-l luăm din aplicarea izotopilor radioactivi în agricultură şi anume folosirea îngrăşămintelor cu fosfor : introducînd în sol îngrăşăminte fosfatice ce au izotopi radioactivi de fosfor P^{32}, se urmăreşte în plantă din timp în timp nivelul la care găsim izotopul, după radioactivitatea dată de plantă. Astfel ne vom putea da seama de modul de asimilare a fosforului de către plante.

Mai jos vom arăta multiplele utilizări practice ale izotopilor radioactivi.

Utilizarea izotopilor radioactivi în chimie a găsit foarte numeroase întrebuinţări. Ei sînt folosiţi în chimia analitică, la analiza moleculelor

mari organice (chiar a proteinelor) precum şi la analiza calitativă şi cantitativă a anionilor şi cationilor.

Introduşi în cantităţi foarte mici în probele de analizat, izotopii radioactivi constituie *indicatori radioactivi* şi cu ajutorul lor se poate determina foarte precis şi repede gradul de impuritate a reactivilor chimici, cercetînd radioactivitatea soluţiei iniţiale şi apoi a produselor obţinute în urma cristalizării sau a precipitării substanţei de cercetat.

Există şi o *analiză prin activare*, care este astăzi cea mai sensibilă metodă de analiză chimică. Ea se bazează pe radioactivitatea izotopilor obţinuţi prin interacţiunea particulelor nucleare elementare (neutroni, protoni, deutoni, fotoni, particule α), cu elementele ce intră în compoziţia probei studiate. Astfel pot fi determinate diverse elemente în cantităţi de $10^{-5} - 10^{-11}$ g. Prin această metodă s-a putut face analiza amestecurilor de elemente cu proprietăţi chimice apropiate, ca a pămînturilor, rare, a tantalului, niobiului, molibdenului, wolframului etc.

Izotopul radioactiv al carbonului $^{14}_{6}C$ este foarte mult folosit la studierea combinaţiilor organice.

Datorită radioactivităţii a luat naştere o ştiinţă nouă — *radiochimia* ea fiind o ramură a chimiei fizice. Cu ajutorul izotopilor radioactivi se obţin numeroase reacţii chimice, reacţii ce nu pot avea loc în condiţii obişnuite.

Astfel avem cazul descompunerii apei în hidrogen şi oxigen, sub influenţa izotopilor radioactivi — proces numit *radioliză*. Formarea apei oxigenate, modificarea proprietăţilor electrochimice ale soluţiilor, aflarea modului amănunţit în care se petrec reacţiile chimice, determinarea vitezei de reacţie, studierea fenomenelor de absorbţie, de precipitare, sînt toate procese ce se studiază astăzi în radiochimie. În radiochimie sînt folosite mai ales razele gama ale cobaltului radioactiv, electronii, neutronii precum şi razele X.

Utilizarea izotopilor radioactivi în agricultură a dat posibilitatea rezolvării a numeroase probleme în ceea ce priveşte nutriţia plantelor, asimilarea carbonului de către plante, folosirea îngrăşămintelor chimice, acţiunea radiaţiunilor radioactive asupra plantelor etc.

La studierea nutriţiei plantelor se folosesc izotopi radioactivi de carbon, fosfor, calciu, sulf.

Cu ajutorul izotopului radioactiv C^{14} s-a descoperit o nouă funcţiune a sistemului radicular şi anume: rădăcinile absorb din sol bioxid de carbon, pe care-l transmit în frunze şi în alte părţi verzi ale plantelor. Astfel se poate constata rolul important pe care-l joacă substanţele organice din sol (humus) precum şi procesele microbiologice, în ceea ce priveşte nutriţia plantei cu bioxidul de carbon din sol.

Tot cu izotopul $^{14}_{6}C$ s-a putut urmări mecanismul asimilării bioxidului de carbon de către frunze şi s-a putut explica de ce îngrăşămintele date solului o dată de carbonaţi dau recolte mai mari decît atunci cînd sînt date fără carbonaţi.

De asemenea, cu izotopul radioactiv $^{14}_{6}C$ s-a demonstrat proveniența cauciucului din hidraţii de carbon în plantele de cauciuc, fapt ce înainte era contestat. Această experienţă s-a făcut astfel: pe frunzele de cocsagîz

Scanned with OKEN Scanner

s-a pus o soluție de hidrați de carbon ce conține $^{14}_{6}C$; în scurt timp s-a constat că latexul acestor plante avea cauciuc radioactiv.

De asemenea alți izotopi radioactivi au fost folosiți pentru soluționarea altor probleme; astfel cu iodul radioactiv s-a studiat viteza cu care circulă apa în plantă, iar cu ajutorul oxigenului radioactiv $^{18}_{8}O$ s-a arătat că oxigenul eliberat de plantă în cursul procesului de fotosinteză se eliberează din molecula apei, iar hidrogenul care rămîne este folosit la reducerea bioxidului de carbon asimilat de frunze din atmosferă.

S-a mai putut demonstra, folosind izotopii radioactivi $^{14}_{6}C$ și $^{15}_{7}N$ (cu sare de amoniu), că produșii direcți ai fotosintezei în frunze nu sînt numai hidrații de carbon, ci și proteinele, iar cu ajutorul polenului marcat cu izotopi radioactivi de $^{35}_{16}S$ și $^{32}_{15}P$ s-au studiat procesele de fecundare la tutun, petunie, porumb, etc., reușind a obține specii noi.

În ceea ce privește circulația substanțelor prin plante, în cadrul proceselor de fotosinteză, carbonul luat de frunze circulă prin plante spre rădăcinile lor, cu o viteză de 50—70 cm pe oră, constatare dovedită cu ajutorul izotopilor radioactivi.

În ceea ce privește folosirea îngrășămintelor, izotopii radioactivi au dat indicații prețioase asupra metodelor de administrare a îngrășămintelor cu fosfor la cereale, culturi tehnice, legume, pomi fructiferi etc. De asemenea s-a putut stabili modul în care sînt asimilați diferiții fosfați folosind superfosfatul dublu și superfosfat precipitat.

Cu ajutorul izotopului radioactiv $^{32}_{15}P$ s-a dovedit că grîul și alte plante folosesc în primul rînd fosforul din îngrășămintele de fosfor și apoi fosforul din sol.

Izotopul $^{32}_{15}P$ a dovedit că așezarea optimă a îngrășămintelor de fosfor la ovăz este la 3—4 cm sub nivelul de așezare a semințelor, precum și modul în care se dezvoltă rădăcinile în sol, în funcție de lucrările solului, de metodele și termenele de irigare, de temperatură, de hrănirea suplimentară a plantelor cu îngrășăminte date prin frunze etc.

Cu ajutorul cobaltului radioactiv s-a lămurit acțiunea pozitivă a îngrășămintelor de cobalt asupra recoltelor și a influenței îngrășării solului cu var asupra utilizării cobaltului din sol.

În ceea ce privește acțiunea radiațiilor radioactive asupra plantelor, s-a dovedit că iradierea semințelor înainte de însămînțare sau introducerea în sol a izotopilor radioactivi, cu cobalt radioactiv $^{60}_{27}Co$ (raze gama) are o acțiune binefăcătoare, atunci cînd izotopii nu sînt în cantități mari.

Utilizarea izotopilor radioactivi în tehnică a găsit foarte numeroase întrebuințări.

Carotajul radioactiv este o metodă geofizică de cercetare a profilurilor geologice ale sondelor, care se bazează pe înregistrarea cu anumite aparate a radiațiilor secundare ce iau naștere în roci, sub acțiunea unei surse neutronice ce se coboară în sondă; astfel se obțin date asupra straturilor purtătoare de petrol și a celor purtătoare de apă.

În siderurgie se folosesc izotopii radioactivi cu scopul studierii influenței diferiților factori în procesul de fabricare a fontei sau oțelului

Astfel, introducînd în cuptorul înalt o bucată de minereu de fier ce a fost supus la un flux de neutroni, se poate înregistra durata de trecere a materialului marcat prin cuptorul înalt, calculîndu-se deci viteza de coborîre a încărcăturii, studiind din timp în timp nivelul la care a coborît minereul, după nivelul la care se află minereul radioactiv.

Uzura pieselor de mașini poate fi studiată cu ajutorul izotopilor radioactivi, introducînd în aceste piese un izotop radioactiv și cercetînd după un timp radioactivitatea pieselor precum și radioactivitatea lubrifiantului.

Izotopii radioactivi sînt folosiți la construirea de aparate de control și de măsură, care pot măsura continuu de la distanță și pot înregistra și regla, fără a pătrunde în interiorul obiectului supus măsurării și fără contact cu mediul de măsurat.

Cu ajutorul *defectoscopiei cu raze gama* se poate măsura continuu grosimea produselor laminate, excentricitatea țevilor laminate etc.

Folosirea izotopilor radioactivi în biologie. Cu ajutorul izotopilor radioactivi s-au putut studia schimburile de substanțe în organismul animal. Pentru aceasta s-au folosit C^{14}_{6}, $^{60}_{27}Co$, $^{35}_{16}S$, $^{32}_{15}P$. Astfel cu ajutorul glucozei marcate cu carbon radioactiv s-a putut constata că schimbul energetic în celula canceroasă se face cu totul altfel decît în celulele normale. Celula normală își construiește albumina în special cu ajutorul energiei de oxidare a glucozei (respirație), energia anaerobă a glucozei (glicoliza) avînd loc numai în cazuri cu totul speciale. În cazul celulelor canceroase, formarea albuminei are loc totdeauna pe seama energiei ambelor procese, nici respirația celulară, nici glicoliza anaerobă nu pot asigura fiecare în parte sinteza albuminoidă în celula canceroasă.

S-a dovedit de asemenea că administrarea de izotopi radioactivi în anumite doze la animale duce la semisterilitatea indivizilor respectivi, iar administrarea în doze mari a iodului radioactiv duce la întreruperea completă a funcțiunii glandei tiroide etc.

Doze mici de radiații introduse în mediul nutritiv al bacteriilor, sau date prin iradiere exterioară cu raze gama duce la activarea temporară a dezvoltării culturilor de bacterii etc.

Folosirea izotopilor radioactivi în medicină. În medicină, izotopii radioactivi sînt folosiți în scopuri terapeutice și diagnostice; găsesc utilizări următorii izotopi radioactivi : $^{60}_{27}Co$, $^{32}_{15}P$, $^{90}_{38}Sr$, $^{137}_{55}Cs$, $^{131}_{53}I$, $^{24}_{14}Na$, $^{198}_{79}Au$, $^{45}_{20}Ca$, $^{14}_{6}C$.

$^{131}_{53}I$ este folosit în tratamentul tumorilor glandei tiroide, $^{32}_{15}P$ la urmărirea proceselor ce au loc la formarea cariilor dentare, $^{45}_{20}Ca$ și $^{80}_{38}Sr$ la studierea metabolismului oaselor, $^{24}_{11}Na$ la studierea dezvoltării fetusului, $^{14}_{6}C$ la studiul evoluției substanțelor organice și a sintezei hidraților de carbon în organism iar cu ajutorul $^{60}_{27}Co$ se combat tumorile maligne și benigne etc.

INDEX ALFABETIC
de termeni ştiinţifici

A

Absorbţie 246
Acceptori 294
Acetatul de plumb 498
— — cupru 551
Acetoarsenitul de cupru 551
Acetilena 460
Acid alumino-silicic 481
— antimonic 442
— antomonios 442
— arsenios 442
— auric 557
— azothidric 388
— azotic 399
— azotos 396
— bicromic 579
— boric 503
— bromhidric 317
— bromic 332
— carbonic 452
— cianhidric 458
— cianic 459
— clorhidric 317
— cloric 329
— cloroplatinic 570
— cloroplatinos 570
— cloros 329
— cromic 333
— ferocianhidric 564
— fericianhidric 564
— fluorhidric 317
— fluosilicic 472
— fosforos 424
acid germanic 490
— hexafluosilicic 472
— hipoazotos 394
— hipobromos 332
— hipocloros 328
— hipofosforic 430
— hipofosforos 430
— hipoiodos 333
— iodhidric 317
— iodic 333
— izocianic 459
— lui Caro 365
— manganic 573
— metaantimonic 443
— metaarsenic 443
— metaboric 503
— metafosforic 429
— metasilicic 475
— nitrosulfuric 358
— ortoarsenic 443
— ortoantimonic 443
— ortofosforic 425
— ortosilicic 475
— percarbonic 456
— percloric 331
— peroxifosforic 430
— acid periodic 333
— permanganic 574
— permonofosforic 430
— persulfuric 364
— perenic 575
— piroarsenic 443
— piroantimonic 443
— pirofosforic 428
— pirosulfuric 364
acid platinic 570
— selenic 373
— silicofluorhidric 471
— staniclorhidric 493
— sulfhidric 314
— sulfuric 357
— sulfuros 353
— teluric 374
— tetraboric 503
— tetracianoplatinos 570
— tetraclorcauric 557
— tiocianic 460
— tiosulfuric 366
Aciditatea actuală 211
Acidimetria 85
Acizi humici 488
— oxigenaţi 73
— percarbonici 456
— persulfurici 364
— pirosulfurici 364
— polisilicici 476
— politionici 366
— selenic 372
— stanici 494
Actinide 588
Actiniul 512
Adeziune 32
Adsorbţie 243, 246
Aerul 268
Aerosoli 249
Afinitate 26
Agenţi emulsionanţi 250
Agricultura 16
Alabandina 570

Scanned with OKEN Scanner

CUPRINSUL

Prefață 5
Introducerea 9

Partea I

INTRODUCEREA ÎN STUDIUL CHIMIEI, FENOMENE ȘI LEGI FIZICO-CHIMICE

Capitolul I: **Noțiuni preliminare** 21

Capitolul II: **Stările de agregare a materiei** 27

Starea gazoasă 27
Starea lichidă 31
Starea solidă 33

Capitolul III: **Teoria atomică și moleculară** 38
Legile combinațiilor chimice 38
1. Legea conservării masei 38
2. Legea proporțiilor definite în greutate 41
3. Legea proporțiilor multiple sau legea lui Dalton 45
Teoria atomică 47
Explicarea legii conservării masei 48
Explicarea legii proporțiilor definite în greutate 48
Explicarea legii proporțiilor multiple 48
Teoria moleculară 50
Legea lui Avogadro 50
Concepția structurii materiei după apariția teoriei atomice și moleculare 53
Formula unei substanțe 54
Consecințele legii lui Avogradro 54
1. Greutăți absolute și relative ale moleculelor 54
2. Moleculă-gram, volum molecular, numărul lui Avogadro și determinarea lui. . . 58
3. Greutăți atomice. Determinarea lor. Numărul atomilor din molecula unui element . 60
4. Stabilirea formulei unei substanțe compuse în stare gazoasă 61
5. Greutăți moleculare și densități anormale 63
Contribuții aduse la teoria atomică de studiul materiei în stare solidă.. 65
Consecințe ale teoriei atomice și moleculare 66
1. Valența atomică 66
2. Ecuații chimice. Radicali 69
3. Calcule stoichiometrice 78
Studiul soluțiilor 80
1. Noțiuni preliminare 80
2. Fenomene de difuziune a substanțelor în soluție 86

Capitolul IV: **Elementele chimice și clasificarea lor** 98
1. Caractere comune și distinctive ale elementelor. Metale și metaloizi 98

Scanned with OKEN Scanner

2. Caracterul electrochimic al elementelor 99
3. Clasificarea periodică a elementelor 103

Capitolul V: **Structura atomilor şi a moleculelor** 117
Structura atomilor 117
1. Descoperiri care au dus la structura atomilor 118
2. Structura atomului de hidrogen şi a celorlalţi atomi 124
3. Structura atomilor şi clasificarea periodică a elementelor 129
4. Structura atomilor şi caracterul metalic şi metaloidic al elementelor 140
5. Structura atomilor şi valenţa elementelor 143
6. Structura şi stabilitatea atomilor. Formarea moleculelor. 148
Structura moleculelor 149
Concepţii noi asupra valenţei 149

Capitolul VI: **Termochimia** 162
1. Reacţii exoterme şi reacţii endoterme 162
2. Principiul stării iniţiale şi finale 164
3. Principiul travaliului maxim 165
4. Importanţa biologică a fenomenelor termochimice 166
Disocierea termică 167

Capitolul VII: **Cinetica chimică. Echilibrul în reacţiile chimice** 172
1. Influenţa diferiţilor factori asupra vitezei de reacţie 173
2. Reacţii reversibile şi ireversibile 176
3. Legea acţiunii maselor 180
4. Deplasarea echilibrului chimic 182
5. Influenţa presiunii şi temperaturii asupra echilibrului chimic 185
6. Cataliza 187

Capitolul VIII: **Disocierea electrolitică** 192
1. Anomalii osmotice, crioscopice şi ebulioscopice date de unele substanţe în soluţie 192
2. Electroliza. Conductori electrici 196
3. Conductibilitatea electrică a unei soluţii şi măsurarea ei. Gradul de disociere . . . 198
4. Fenomene de echilibru ale ionilor. 199
5. Disocierea electrolitică a apei. pure 202
6. Disocierea electrolitică şi studiul fenomenelor chimice. 203
7. Neutralitatea. Concentraţia ionilor de hidrogen a unei soluţii şi determinarea ei . . 208
8. Recunoaşterea acizilor şi bazelor. Indicatorii şi teoria lor 208
9. Potenţialul în hidrogen (pH) şi în oxidril (OH^-). Aciditatea actuală, potenţială şi totală a unei soluţii 211
10. Disocierea hidrolitică 215
11. Amestecuri homoionice, soluţii tampon 221
12. Fenomene de oxidare şi reducere. Exprimarea lor ionică 225
Capitolul IX: **Starea coloidală a materiei** 234
1. Metode de obţinere a sistemelor coloidale 237
2. Proprietăţile soluţiilor coloidale 238
3. Emulsii, spume, aerosoli şi proprietăţile lor 249

Partea II-a

STUDIUL GENERAL AL ELEMENTELOR CHIMICE

Capitolul I: **Studiul elementelor din grupele principale ale sistemului periodic** 268
Elemente zerovalente 268
Aerul atmosferic şi gazele inerte 268
Elementele apei 273
Hidrogenul 273
Oxigenul 282

Scanned with OKEN Scanner

Ozonul 290
Oxizi şi perozizi 292
Apa 294
Elementele din grupa a VII-a a sistemului periodic 302
Fluorul 304
Clorul 306
Bromul 312
Iodul 314
Combinaţiile halogenilor 317
Hidracizii şi sărurile lor. 317
Combinaţiile halogenilor cu metalele 324
Alte combinaţii ale halogenilor 325
Combinaţiile halogenilor între ei 325
Combinaţiile halogenilor cu metaloizii 325
Combinaţiile oxigenate ale halogenilor 326
Oxidul de fluor 328
Monoxidul de clor.. 328
Acidul hipocloros şi sărurile sale 328
Acidul cloros şi cloriţii 329
Acidul cloric şi cloraţii 329
Bioxidul de clor 331
Acidul percloric şi perclorаţii 331
Anhidrida perclorică 332
Oxizii şi acizii oxigenaţi ai bromului şi sărurile lor 332
Compuşii oxigenaţi ai iodului 334
Caracterele generale ale elementelor din familia halogenilor 334
Elementele din grupa VI-a a sistemului periodic 335
Sulful 335
Combinaţiile sulfului 341
Hidrogenul sulfurat 341
Combinaţiile sulfului cu halogenii 348
Oxizii şi oxiacizii 348
Bioxidul de sulf 349
Acidul sulfuros şi sulfiţii 353
Trioxidul de sulf, ... 356
Acidul sulfuric 357
Acidul pirosulfuric 364
Acizii persulfurici 364
Acizii politionici 366
Acidul tiosulfuric şi sărurile lui 366
Ciclul sulfului în natură 368
Seleniul şi compuşii lui 370
Telurul şi compuşii lui 373
Poloniul 374
Caractere chimice generale ale elementelor şi compuşilor din grupa oxigenului 374
Elementele din grupa a V-a principală a sistemului periodic 377
Azotul 377
Combinaţiile azotului cu hidrogenul 381
Amoniacul şi derivaţii săi 381
Combinaţiile oxigenate ale azotului 393
Protoxidul de azot. 394
Acidul hipoazotos 394
Oxidul de azot 395
Trioxidul de azot, acidul azotos şi sărurile lui 396
Bioxidul de azot, tetraoxidul de azot 397
Pentaoxidul de azot, acidul azotic şi sărurile lui 399
Compuşii azotului importanţi din punct de vedere agricol 405
Compuşii amoniacali 407
Compuşii azotaţi generatori de amoniac 409
Compuşii nitrici 410

Scanned with OKEN Scanner

Ciclul azotului în natură 412
Fosforul 416
Combinaţiile fosforului cu hidrogenul 421
Hidrogenul fosforat 421
Difosfina 422
Combinaţiile fosforului cu halogenii 422
Triclorura de fosfor 422
Pentaclorura de fosfor 423
Combinaţiile oxigenate ale fosforului 423
Anhidrida fosforoasă, acidul fosforos şi sărurile sale 424
Pentaoxidul de fosfor, acidul ortofosforic şi sărurile sale 425
Acidul pirofosforic 428
Acidul metafosforic şi sărurile sale 429
Alte combinaţii oxigenate ale fosforului 429
Substanţe şi materii fosfatice importante din punct de vedere agricol 431
Fosfaţii naturali 431
Fosfaţii metalurgici 433
Fosfaţii convertiţi pe cale chimică 434
Îngrăşăminte fosfatice compuse, obţinute sintetic 436
Arsenul 437
Antimoniul sau stibiul 438
Bismutul 439
Combinaţiile arsenului, antimoniului şi bismutului 440
Proprietăţile fiziologice ale combinaţiilor arsenului, antimoniului şi bismutului . . 444
Caractere generale ale elementelor şi compuşilor din grupa azotului 444
Elementele din grupa IV-a a sistemului periodic 445
Carbonul 446
Combinaţiile carbonului cu oxigenul 450
Oxidul de carbon 450
Bioxidul de carbon, acidul carbonic şi carbonaţii 452
Combinaţiile carbonului cu sulful 457
Sulfura de carbon 457
Combinaţiile carbonului cu azotul 458
Dicianogenul 458
Acidul cianhidric 458
Acidul cianic 459
Acidul tiocianic 460
Combinaţiile carbonului cu elementele electropozitive 460
Combinaţiile minerale ale carbonului, importante din punct de vedere agricol 461
Combinaţiile organice ale carbonului 465
Ciclul carbonului în natură 466
Siliciul 468
Combinaţiile siliciului cu hidrogenul 470
Combinaţiile siliciului cu halogenii 471
Combinaţiile siliciului cu oxigenul 472
Studiul general al silicaţilor 477
Constituţia chimică a silicaţilor 478
Modul de destrucţie al silicaţilor şi al rocilor 479
Factorii fizici de destrucţie a rocilor 479
Factorii chimici de destrucţie ai rocilor 480
Factorii biologici de destrucţie ai rocilor 489
Germaniul 490
Staniul 491
Combinaţiile staniului cu hidrogenul 492
Combinaţiile staniului cu halogenii 492
Combinaţiile staniului cu oxigenul 493
Plumbul 494
Combinaţiile plumbului cu hidrogenul şi halogenii 496
Combinaţiile plumbului cu oxigenul 496
Caracterele generale ale elementelor din grupa carbonului 498

Scanned with OKEN Scanner

Elemente din grupa a III-a principală a sistemului periodic 499
Borul 499
Combinaţiile borului cu hidrogenul 501
Combinaţiile borului cu oxigenul 502
Analogii de comportare între bor şi siliciu 505
Aluminiul 505
Combinaţiile aluminiului cu hidrogenul şi halogenii 507
Combinaţiile aluminiului cu oxigenul 508
Combinaţiile aluminiului cu sulful 510
Combinaţiile aluminiului cu siliciul 511
Subgrupa scandiu, ytriu, lantan şi actiniu 512
Elementele din grupa a II-a a sistemului periodic 513
Beriul 513
Magneziul 514
Combinaţiile magneziului cu hidrogenul şi oxigenul 516
Combinaţiile magneziului cu halogenii 517
Calciul, stronţiul, bariul, radiul 519
Combinaţiile calciului, stronţiului şi bariului cu oxigenul 520
Sărurile mai importante ale calciului, stronţiului şi bariului 522
Elementele din grupa I a sistemului periodic 524
Litiul 525
Sodiul şi potasiul 526
Combinaţiile sodiului şi potasiului cu hidrogenul şi oxigenul 528
Sărurile sodiului şi ale potasiului 530
Rubidiul, cesiul şi franciul 533
Capitolul II: **Elemente de tranziţie** 535
Grupa galiu, indiu şi taliu 535
Grupa zinc, cadmiu şi mercur 537
Zincul 538
Compuşii mai importanţi ai zincului 539
Cadmiul 541
Combinaţiile cadmiului 542
Mercurul 542
Combinaţiile mercuroase mai importante 544
Combinaţiile mercurice mai importante 544
Grupa cupru, argint şi aur 546
Cuprul 547
Combinaţiile monovalente ale cuprului 549
Combinaţiile bivalente ale cuprului 549
Argintul 551
Combinaţiile argintului 553
Aurul 554
Combinaţiile importante ale aurului 556
Grupa elementelor feroase şi platinice 557
Familia elementelor feroase 557
Fierul 558
Combinaţiile importante ale fierului 561
Combinaţii feroase 561
Combinaţii ferice 562
Combinaţii complexe ale fierului 564
Cobaltul şi nichelul 564
Combinaţiile mai importante ale cobaltului şi nichelului 565
Familia elementelor platinice (ruteniu, rodiu, paladiu, osmiu, iridiu şi platinul) . . . 566
Combinaţiile elementelor platinice 568
Grupa mangan, tehnefiu şi reniu 570
Manganul 570
Combinaţiile elementelor manganului 571
Combinaţii manganoase 572
Combinaţiil manganice 573

Scanned with OKEN Scanner

Combinaţiile manganului tetravalent 573
Combinaţiile manganului hexavalent 573
Combinaţiile manganului heptavalent 573
Reniul 575
Grupa crom, molibden, wolfram şi uraniu 575
Combinaţiile cromului 577
Combinaţii cromoase 577
Combinaţii cromice 578
Combinaţiile mai importante ale molibdenului, wolframului şi uraniului . . . 580
Grupa vanadiu, niobiu, tantal şi protoactiniu 580
Combinaţiile mai importante ale vanadiului, niobiului şi tantalului 582
Grupa titan, zirconiu, hafniu şi toriu 582
Combinaţiile importante ale titanului, zirconiului, hafniului şi toriului 584
Perioada pămînturilor rare 586
Perioada actinidelor 588
Capitolul III **Caracterele generale ale elementelor în stare metalică** 589
Capitolul IV: **Radioactivitatea** 600
Radioactivitatea naturală 600
Reacţii nucleare artificiale 603
Fiziunea nucleară 606
Utilizarea practică a izotopilor radioactivi 606

ERATĂ

Pag.	Rîndul	In loc de	Se va citi
105	10 de jos	Magneziu Mg	Tehneţiu Tc
134	5 de jos	$^{50}_{13}V$	$^{50}_{23}V$
154	12 de jos	$,N_{20})$	$,N_2)$
203	7 de jos	$10^{-14}.\ (10^{-7})^2$	$10^{-14} = (10^7)^2$
219	8 de jos	$+\ 4H_2O \leftarrow$	$+\ 4H_2O \rightarrow$
221	4 de sus	$2CH_3 - 3COOH$	$2\,(CH_3 - COOH)$
226	18 de jos	$O=S\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{matrix}$	$O=S\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{matrix}$
293	9 de sus	Na_2SO	Na_2SO_4
315	6 de sus	$3SO_4$	$3H_2SO_4$
333	17 de jos	$2H_2O_3$	$2H_2O$
344	5 de sus	$2OH_3$	$2CH_2$
369	7 de sus	$S+3O_2$	$2S + 3O_2$
372	15 şi 25 jos	H_3SeO_3	H_2SeO_3
391	17 de jos	$+NH_3$	$+ 2NH_3$
395	11 de sus	$N_2 + \rightleftarrows O_2$	$N_2 + O_2 \rightleftarrows$
428	14 de sus	$+ H_2O$	$+ 2H_2O$
431	16 de jos	$+ H_2CO_3$	$+ 2H_2CO_3$
553	2 de sus	$+ H_2 +$	$+ H_2O +$
566	6 de sus	$+ H_2O +$	$+ 2H_2O$
574	3 de sus	$MnO_2 + 4KOH + 2O_2 = K_2MnO_4 + 2H_2O$	$2MnO_2 + 4KOH + O_2 = 2K_2MnO_4 + 2H_2O$
593	14 de jos	$,O/OH - -$	$,O/O - -$

Scanned with OKEN Scanner